(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
19 août 2021 (19.08.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/159209 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2021/050150

(22) Date de dépôt international :
12 février 2021 (12.02.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
3,072,784 14 février 2020 (14.02.2020) CA

(71) Déposant : **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA] ; 75, René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs : **DELAPORTE, Nicolas** ; 3421, rue Hochelaga, Montréal, Québec H1W 1H4 (CA). **LAJOIE, Gilles** ; 220, rue des Semailles, Varennes, Québec J3X 1Y4 (CA). **COLLIN-MARTIN, Steve** ; 3320, rue Collège, Saint-Hubert, Québec J3Y 5S1 (CA). **DARWICHE, Ali** ; 1895, rue Saint Pierre, LeMoyne, Québec J4P 3K3 (CA). **KIM, Chisu** ; 422, rue des Corbeaux, Longueuil, Québec J4G 2L8 (CA). **ZAGHIB, Karim** ; 2006, rue Marcelle Ferron, Longueuil, Québec J4N 1T8 (CA).

(74) Mandataire : **ROBIC** ; 630, boulevard René-Lévesque Ouest, 20e étage, Montréal, Québec H3B 1S6 (CA).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

WO 2021/159209 A1

(54) **Title:** SURFACE-MODIFIED ELECTRODES, PREPARATION METHODS AND USES IN ELECTROCHEMICAL CELLS

(54) **Titre :** ÉLECTRODES À SURFACE MODIFIÉE, PROCÉDÉS DE PRÉPARATION, ET UTILISATIONS DANS DES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

(57) **Abstract:** The present technology relates to the modification of the surface of an electrode comprising a thin layer, for example of 10 microns or less, of an inorganic compound (such as a ceramic) in a solid polymer, the inorganic compound being present in the thin layer at a concentration of between approximately 40% and approximately 90% by mass. Also described are the electrodes comprising the modified film, a component comprising the electrode and a solid electrolyte, and the electrochemical cells and storage batteries comprising same.

(57) **Abrégé :** La présente technologie la modification de la surface d'une électrode comprenant une couche mince, par exemple de 10 microns ou moins, d'un composé inorganique (tel une céramique) dans un polymère solide, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse. Aussi décrits sont les électrodes comprenant le film modifié, une composante comprenant l'électrode et un électrolyte solide, et les cellules électrochimiques et accumulateurs les comprenant.

ÉLECTRODES À SURFACE MODIFIÉE, PROCÉDÉS DE PRÉPARATION, ET UTILISATIONS DANS DES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

DEMANDE RELIÉE

La présente demande revendique la priorité, sous la loi applicable, de la demande de brevet canadienne numéro 3,072,784 déposée le 14 février 2020, le contenu de laquelle est incorporé ici par référence dans son intégralité et à toutes fins.

DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se rapporte aux électrodes de lithium possédant au moins une surface modifiée, à leurs procédés de fabrication et aux cellules électrochimiques les comprenant.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les électrolytes liquides utilisés dans les batteries lithium-ion sont inflammables et se dégradent lentement pour former une couche de passivation à la surface du film de lithium ou interface d'électrolyte solide (SEI pour « *solid electrolyte interface* » ou « *solid electrolyte interphase* » en anglais) consommant irréversiblement du lithium, ce qui diminue l'efficacité coulombique de la batterie. De plus, les anodes au lithium subissent d'importants changements morphologiques pendant le cyclage de la batterie et des dendrites de lithium se forment. Comme celle-ci migrent généralement à travers l'électrolyte, elles peuvent éventuellement provoquer des courts-circuits. Les préoccupations de sécurité et l'exigence d'une densité d'énergie plus élevée ont stimulé la recherche pour le développement d'une batterie rechargeable au lithium tout solide avec un électrolyte de type polymère ou céramique, les deux étant plus stable vis-à-vis du lithium métallique et réduisant la croissance des dendrites au lithium. La perte de réactivité et le mauvais contact entre les interfaces solides dans ces batteries entièrement à l'état solide restent néanmoins problématiques.

Une méthode simple et plus transposable industriellement pour la protection de la surface du lithium est de recouvrir sa surface avec un polymère ou un mélange polymère/sel de lithium en effectuant un revêtement par pulvérisation, par immersion, à l'aide d'une centrifugeuse ou encore en utilisant la méthode dite à la racle (« *doctor blade* ») (N. Delaporte, *et al.*, *Front. Mater.*, 2019, 6, 267). Le polymère choisi doit alors être stable face au lithium et conducteur ionique à basse température. D'une certaine manière, la couche de polymère déposée sur la surface du lithium devrait être comparable aux électrolytes polymères solides (*SPE* pour « *solid polymer electrolyte* » en anglais) généralement rapportés dans la littérature, lesquels ont une transition vitreuse (T_v) basse afin de rester caoutchouteux à température ambiante et de conserver une conductivité du lithium similaire à celle d'un électrolyte liquide. Pour s'adapter à la déformation du lithium pendant le cyclage et surtout pour éviter la formation de dendrites de lithium, le polymère doit présenter une bonne flexibilité et doit être caractérisé par un module de Young élevé.

Quelques exemples de polymères utilisés dans ce type de couche protectrice comprennent l'acide polyacrylique (PAA) (N.-W. Li, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 1505-1509), le poly(carbonate de vinylidène-co-acrylonitrile) (S. M. Choi *et al.*, *J. Power Sources*, 2013, 244, 363-368), le diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (Y. M. Lee, *et al.*, *J. Power Sources*, 2003, 119-121, 964-972), le copolymère PEDOT-co-PEG (G. Ma, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19355-19359 et I. S. Kang, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161 (1), A53-A57), le polymère issu de la polymérisation directe de l'acétylène sur le lithium (D. G. Belov, *et al.*, *Synth. Met.*, 2006, 156, 745-751), l'α-cyanoacrylate d'éthyle polymérisé *in situ* (Z. Hu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4682-4689), et un polymère formé du copolymère Kynar™ 2801 et du monomère durcissable diacrylate de 1,6-hexanediol (N.-S. Choi, *et al.*, *Solid State Ion.*, 2004, 172, 19-24). Ce dernier groupe a aussi étudié l'incorporation d'un récepteur ionique dans le mélange de polymères (N.-S. Choi, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2004, 6, 1238-1242).

Certaines études ont été effectuées sur l'incorporation de charges solides, typiquement des céramiques, dans un polymère pour la modification de surfaces de lithium. Par exemple, des charges inorganiques (par exemple Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$) ont été mélangées avec un polymère pour donner un électrolyte composite hybride organique-inorganique.

Un mélange de particules sphériques de Cu_3N fraîchement synthétisées de moins de 100 nm et d'un copolymère de caoutchouc styrène butadiène (SBR) a été déposé à la racle sur la surface de lithium (Y. Liu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605531). Au contact du lithium, le Cu_3N est converti en Li_3N hautement conducteur de lithium. Des cellules $Li_4Ti_5O_{12}$/Li (LTO/Li) ont été assemblées avec un électrolyte liquide et de meilleures performances électrochimiques ont été obtenues en utilisant le lithium protégé par un mélange de Cu_3N et SBR.

Une couche de protection de 20 µm composée de particules d'Al_2O_3 (1,7 µm de diamètre moyen) et de fluorure de polyvinylidène-hexafluoropropylène (PVDF-HFP) déposée à la surface du lithium a été proposée pour améliorer la durée de vie des batteries lithium-oxygène (D.J. Lee, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2014, 40, 45-48). Des batteries Co_3O_4-Super P/Li avec cette couche de protection et un électrolyte liquide. L'effet d'un lithium modifié de manière similaire a aussi été étudié par Gao et ses collègues (H.K. Jing *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12213-12219), bien que l'accent ait été mis sur l'amélioration des batteries lithium-soufre. Dans cet exemple, des sphères d'Al_2O_3 de 100 nm ont été utilisées avec du PVDF comme liant et le mélange préparé dans un solvant DMF a été étalé par centrifugation sur une feuille de lithium. Le montage des piles a ensuite été effectué avec un électrolyte liquide.

Une couche poreuse 25 µm de polyimide avec de l'Al_2O_3 comme charge (taille de particules d'environ 10 nm) afin de limiter la croissance du lithium a aussi été proposée (voir Z. Peng *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 2427-2432). Cette méthode inclut la formation d'un film appelé « *skin layer* » par la mise en contact du lithium avec un additif présent dans l'électrolyte liquide (comme le carbonate

de fluoroéthylène (FEC), le carbonate de vinylène (VC) ou le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI)). Des cellules électrochimiques Cu/$LiFePO_4$ comprenant cet électrolyte liquide ont été testées afin de démontrer l'utilité de la couche de polyimide/Al_2O_3 pour inhiber la formation de dendrites et la dégradation de l'électrolyte.

Les couches protectrices décrites dans les trois paragraphes précédents sont poreuses et adaptées à l'utilisation avec un électrolyte liquide, lequel pourra pénétrer dans celles-ci. Ce type de couche n'est donc pas adapté à l'utilisation avec un électrolyte solide lequel doit pouvoir être en contact intime avec la surface de l'électrode (ou de sa couche de protection) et permettre la conduction des ions de l'électrolyte vers le matériau actif d'électrode.

SOMMAIRE

Selon un premier aspect, la présente technologie se rapporte à une électrode comprenant un film métallique modifié par une couche mince, dans laquelle :

- le film métallique comprend du lithium ou un alliage comprenant du lithium, le film métallique comprenant une première et une deuxième surface; et
- la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvatant (par exemple, un polymère solide et/ou un polymère réticulé), la couche mince étant disposée sur la première surface du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins (ou entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm), le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

Dans un mode de réalisation, le film métallique comprend du lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés. Dans un autre mode de réalisation, le film métallique comprend un alliage de lithium et d'un élément choisi parmi les métaux alcalins autres que lithium (tels que Na, K, Rb, et

Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, ou Ge). Par exemple, l'alliage comprend au moins 75 % en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium.

Selon un autre mode de réalisation, le film métallique comprend en outre une couche de passivation sur la première surface, celle-ci étant en contact avec la couche mince, par exemple, la couche de passivation comprenant un composé choisi parmi un silane, un phosphonate, un borate ou un composé inorganique (tel que LiF, Li_3N, Li_3P, $LiNO_3$, Li_3PO_4).

Dans un autre mode de réalisation, la première surface du film métallique est modifiée par étampage (*stamping*) au préalable.

Dans un mode de réalisation, laquelle le composé inorganique est sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.). Dans un autre mode de réalisation, la taille moyenne des particules est de moins de 1µm, de moins de 500nm, ou moins de 300nm, ou moins de 200nm, ou entre 1nm et 500nm, ou entre 10nm et 500nm, ou encore entre 50nm et 500nm, ou entre 100nm et 500nm, ou entre 1nm et 300nm, ou entre 10nm et 300nm, ou encore entre 50nm et 300nm, ou entre 100nm et 300nm, ou entre 1nm et 200nm, ou entre 10nm et 200nm, ou encore entre 50nm et 200nm, ou entre 100nm et 200nm, ou entre 1nm et 100nm, ou entre 10nm et 100nm, ou encore entre 25nm et 100nm, ou entre 50nm et 100nm.

Selon un mode de réalisation, le composé inorganique comprend une céramique. Selon un autre mode de réalisation, le composé inorganique est choisi parmi Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O{\cdot}2B_2O_3$, $xMgO{\cdot}yB_2O_3{\cdot}zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice

mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $Li_7P_3S_{11}$), vitrocéramiques (telles que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.

Dans encore un autre mode de réalisation, les particules du composé inorganique comprennent en outre des groupements organiques greffés à leur surface de façon covalente, par exemple, lesdits groupements étant choisis parmi des groupements réticulables (tels des groupements organiques comprenant des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyle, glycidyle, mercapto, etc.), des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques.

Dans un mode de réalisation, les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m^2/g, ou moins de 40 m^2/g) et, de préférence, le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse. Alternativement, les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m^2/g et plus, ou de 120 m^2/g et plus) et, de préférence, le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère solvatant est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, comprenant éventuellement des unités réticulées provenant de fonctions réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.). Dans un autre mode de réalisation, la couche mince comprend en outre un sel de lithium, par exemple choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-

trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrode comprend en outre un collecteur de courant en contact avec la deuxième surface du film métallique.

Un autre aspect concerne une électrode comprenant un film de matériau d'électrode modifié par une couche mince, dans laquelle :

- le film de matériau d'électrode comprend un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique, le film de matériau d'électrode comprenant une première et une deuxième surface; et
- la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvatant (par exemple, un polymère solide et/ou un polymère réticulé), la couche mince étant disposée sur la première surface du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm (ou entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm) ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

Selon un mode de réalisation, les éléments (composé inorganique, polymère, et éventuellement un sel) de la couche mince définis dans les modes de réalisation du précédent aspect sont aussi envisagés.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrode comprend en outre un collecteur de courant en contact avec la deuxième surface du film de matériau d'électrode.

Selon un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés. Dans un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif est $LiM'PO_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8, V_2O_5F, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ avec x+y+z = 1), $Li(NiM''')O_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre élémentaire, du sélénium élémentaire, de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(méthacrylate de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy-4-yle) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium ($PTCLi_4$), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π-conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux si compatibles entre eux.

Dans encore un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

Selon un autre aspect, le présent document décrit une composante électrode-électrolyte comprenant une électrode telle qu'ici définie et un électrolyte solide. Dans un mode de réalisation, l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvatant et un sel de lithium.

Dans un mode de réalisation, le polymère solvatant de l'électrolyte est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le polymère solvatant étant éventuellement réticulés.

Dans un autre mode de réalisation, le sel de lithium de l'électrolyte est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O′)borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

Un aspect additionnel du présent document concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle au moins l'une de l'électrode négative et de l'électrode positive est telle que décrite ici. Dans un mode de réalisation, l'électrode négative est telle que décrite ici. Dans un autre mode de réalisation, l'électrode positive est telle que décrite ici. Alternativement, l'électrode négative et l'électrode positive sont telles que décrites ici. Dans un mode de réalisation, l'électrolyte est tel que défini ci-dessus.

Finalement, la présente technologie comprend aussi un accumulateur électrochimique (par exemple, une batterie au lithium ou une batterie lithium-ion) comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite ici, ainsi que leur utilisation dans des appareils nomades (tels les téléphones portables, les appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs portables), dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 montre une photographie d'une coupe d'un morceau de lithium possédant une fine couche de céramique (85% Al_2O_3 sphérique).

La Figure 2 montre les images par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche mince comprenant 50% de $Mg_2B_2O_5$ sur un alliage LiAl (a) et sa cartographie chimique correspondante : (b) magnésium, (c) bore, (d) oxygène, (e) soufre, (f) fluor, et (g) carbone.

La Figure 3 montre les images par MEB d'une couche mince comprenant une céramique (85% Al_2O_3 sphérique) sur un alliage LiMg et montrant une couche riche en céramique, l'autre riche en polymère et céramique.

La Figure 4 montre les images par MEB d'une couche mince comprenant 50% de Al_2O_3 sous forme d'aiguilles (a) sur un alliage LiAl et sa cartographie chimique correspondante : (b) distribution C, Al, O, S et électrons, (c) aluminium, (d) oxygène, et (e) carbone.

La Figure 5 montre les images par MEB d'un SPE (environ 15-20 µm) comprenant une céramique sphérique Al_2O_3 (70% en masse) sur un alliage LiAl (image du haut) et la distribution des S, C, Al, O et électrons (image du bas).

La Figure 6 montre les images par MEB d'un SPE (environ 10-15 µm) comprenant une céramique sphérique Al_2O_3 (85% en masse) sur un alliage LiAl (image du haut) et la distribution des S, C, Al, O et électrons (image du bas).

La Figure 7 montre les images par MEB d'une pile symétrique Li/SPE/Li fabriquée avec du Li standard non modifié ((a) et (b)) et sa cartographie chimique : (c) carbone, (d) oxygène, (e) fluor, (f) lithium, (g) soufre, et (h) aluminium (Al provenant du support derrière l'échantillon).

La Figure 8 montre (a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; (b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et (c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec du lithium pur standard.

La Figure 9 montre (a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; (b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et (c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec un alliage de lithium LiAl.

La Figure 10 montre (a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; (b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et (c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec un alliage de lithium LiMg.

La Figure 11 présente les images MEB d'une pile symétrique LiAl/SPE/LiAl fabriquée avec du Li standard modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse) à différents grossissements.

La Figure 12 montre les images MEB d'une pile symétrique LiAl/SPE/LiAl fabriquée avec du Li standard modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse)

(en (a)) et sa cartographie chimique : (b) oxygène, (c) aluminium, (d) carbone, (e) fluor, (f) soufre, et (g) lithium.

La Figure 13 présente les résultats (a) de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour une pile assemblée avec deux LiAl; (b) et (c) de mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 2 piles après assemblage et après chaque vitesse de cyclage, toutes les piles étant symétriques avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse).

La Figure 14 montre les résultats (a) et (b) d'une étude de stabilité au cyclage à un régime de 1C (charge et décharge) avec un retour à un régime de C/4 pour 3 cycles pour deux piles indépendantes; (c) et (d) des mesures d'impédance spectroscopique effectuées tous les trois cycles à 50 °C pour les mêmes piles, toutes les piles étant symétriques avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse).

La Figure 15 montre les images MEB d'une pile symétrique LiAl/SPE/LiAl fabriquée avec du Li standard modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse) (en (a)) et sa cartographie chimique : (b) oxygène, (c) carbone, (d) aluminium, (e) fluor, (f) soufre, et (g) lithium (pile symétrique ayant court-circuité).

La Figure 16 présente (a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; (b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et (c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec du lithium modifié avec du Al_2O_3 sphérique (85% en masse).

La Figure 17 montre (a) les mesures d'impédance spectroscopique pour 3 piles; (b) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour une pile (incluant deux cycles de formation en C/24); et (c) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles

indépendantes, toutes les piles étant symétriques et assemblées avec du lithium modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse).

La Figure 18 montre en (a) un schéma illustrant la configuration de piles assemblées avec du LiAl modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse) d'un côté et du LiAl non modifié de l'autre, et les résultats obtenus avec ces piles incluant (b) les mesures d'impédance spectroscopique pour 4 piles; (c) les résultats de stabilité au cyclage à un régime de C/4 (charge et décharge) pour deux piles (incluant deux cycles de formation en C/24); et (d) résultats de résistance à différents courants imposés (C/24 à 1C) pour deux piles indépendantes,.

La Figure 19 montre les images MEB d'une pile (non court-circuitée) assemblée avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse) d'un côté et du LiAl non modifié de l'autre (en (a) et (b)) et sa cartographie chimique : (c) carbone, (d) oxygène, (e) aluminium, (f) fluor, (g) soufre, et (h) lithium.

La Figure 20 montre les images MEB d'une pile (court-circuitée) assemblée avec LiAl modifié avec du Al_2O_3 en aiguilles (50% en masse) d'un côté et du LiAl non modifié de l'autre (en (a), (b) et (c)) et sa cartographie chimique : (d) carbone, (e) oxygène, (f) fluor, (g) aluminium, (h) soufre, et (i) lithium.

La Figure 21 présente (a) une illustration schématique de l'assemblage d'une pile où un film de LiAl possède une couche d'environ 25 µm d'épaisseur directement déposée à sa surface et contenant 85% d'Al_2O_3 sphérique; (b) les mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 2 piles indépendantes; et (c) les deux premiers cycles de formation en C/24 pour deux piles assemblées selon la représentation schématique en (a).

La Figure 22 présente les deux premières courbes de charge/décharge obtenues à 80 °C et en C/24 pour des batteries LFP/SPE/LiAl assemblées avec (a) une anode de LiAl sans modification; (b) une anode de LiAl avec une couche

comprenant 50% d'Al_2O_3 en forme d'aiguilles; et (c) une anode de LiAl avec une couche comprenant 85% d'Al_2O_3 sphérique.

La Figure 23 montre les résultats de cyclages galvanostatiques obtenus à 50 °C et en C/6 (2 cycles en C/12 tous les 20 cycles en C/6) pour des batteries LFP/SPE/LiAl assemblées avec (a) une anode de LiAl sans modification; (b) une anode de LiAl avec 50% d'Al_2O_3 en forme d'aiguille; et (c) une anode de LiAl avec une couche comprenant 85% d'Al_2O_3 sphérique.

La Figure 24 présente les résultats de cyclages galvanostatiques obtenus à 50 °C et en C/6 (2 cycles en C/12 tous les 20 cycles en C/6) pour des batteries LFP/SPE/LiMg assemblées avec (a) une anode de LiMg sans modification; et (b) une anode de LiMg avec une couche comprenant 85% d'Al_2O_3 sphérique.

La Figure 25 présente les résultats de cyclages galvanostatiques obtenus à 50 °C et en C/6 (2 cycles en C/12 tous les 20 cycles en C/6) pour des batteries LFP/SPE/Li assemblées avec (a) une anode de Li sans modification; et (b) une anode de Li avec une couche contenant 85% d'Al_2O_3 sphérique.

La Figure 26 montre les images MEB d'une couche mince d'un polymère et un sel (sans céramique) sur un matériau composite comprenant du $LiFePO_4$ (x500 à gauche et x5000 à droite).

La Figure 27 montre les images MEB d'une couche mince d'un polymère et un sel (sans céramique) sur un matériau composite comprenant du $LiFePO_4$ (en (a)) et sa cartographie chimique correspondante : (b) fer, (c) phosphore, (d) oxygène, (e) carbone, et (f) soufre.

La Figure 28 montre une image MEB de la tranche de la cathode de LFP avec une couche mince de polymère + sel (20:1 O:Li) contenant 50% en masse d'Al_2O_3 sphérique.

La Figure 29 montre les images MEB de la tranche de la cathode de LFP avec une couche mince de polymère + sel (20:1 O:Li) contenant 50% en masse d'Al_2O_3

sphérique (en (a)) et sa cartographie chimique correspondante : (b) phosphore, (c) fer, (d) oxygène, (e) carbone et (f) aluminium.

La Figure 30 présente les résultats (a) de longs cyclages (charge : C/6, décharge : C/3) et (b) cyclage à différentes vitesses C à 80 °C, pour des batteries LFP/SPE/Li assemblées avec un LiAl standard (non modifié), une SPE standard (polymère+LiTFSI avec ratio O:Li de 30:1, 20 µm d'épaisseur) et une cathode de LFP avec (LFP overcoated) et sans (LFP_REF) couche mince de céramique (50% Al_2O_3).

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont la même signification que celle généralement comprise par la personne versée dans l'art de la présente technologie. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

Lorsque le terme « environ » est utilisé ici, il signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ » est utilisé par rapport à une valeur numérique, il peut la modifier, par exemple, au-dessus et en dessous de sa valeur nominale par une variation de 10%. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale spécifique à un appareil de mesure ou de l'arrondissement d'une valeur.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indications contraires, toujours incluses dans la définition. Par exemple, par « comprise entre x et y », ou « de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses à moins d'indication contraire. Par exemple, la gamme « comprise entre 1 et 50 » inclus notamment les valeurs 1 et 50.

Les structures chimiques décrites ici, sont dessinées suivant les conventions du domaine. Aussi, lorsqu'un atome, comme un atome de carbone, tel que dessiné semble inclure une valence incomplète, alors on assumera que la valence est

satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

Tel qu'ici utilisé, le terme « alkyle » réfère à des groupements hydrocarbonés saturés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, incluant les groupes alkyles linéaires ou ramifiés. Des exemples non limitatifs d'alkyles peuvent comprendre les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, isopropyle, tert-butyle, sec-butyle, isobutyle et analogues. De façon similaire, un groupement « alkylène » désigne un groupement alkyle situé entre deux autres groupements. Des exemples de groupements alkylènes comprennent les groupes méthylène, éthylène, propylène, etc. Les termes « C_1-$C_n$alkyle » et « C_1-$C_n$alkylène » se réfèrent à un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 au nombre « n » d'atomes de carbone.

Le présent document présente donc un procédé de modification de surface d'un film d'électrode. Selon un exemple, ce film d'électrode est constitué d'un film métallique, par exemple comprenant du lithium ou un alliage comprenant majoritairement du lithium. Selon un autre exemple, le film d'électrode comprend un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique. Par modification de la surface est entendu l'application d'une couche mince conductrice d'ions et servant de barrière à la formation de dendrites sans toutefois réagir de façon substantielle avec la surface du film d'électrode, les éléments de la couche mince étant majoritairement non réactifs.

La surface du film d'électrode est modifiée par l'application sur l'une de ses surfaces d'une couche mince comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant, de préférence un polymère solide éventuellement réticulé. La couche mince est disposée sur la première surface du film métallique et possède une épaisseur moyenne d'environ 10 µm ou moins. Le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration située dans l'intervalle d'environ 40 % à environ 90 % en masse.

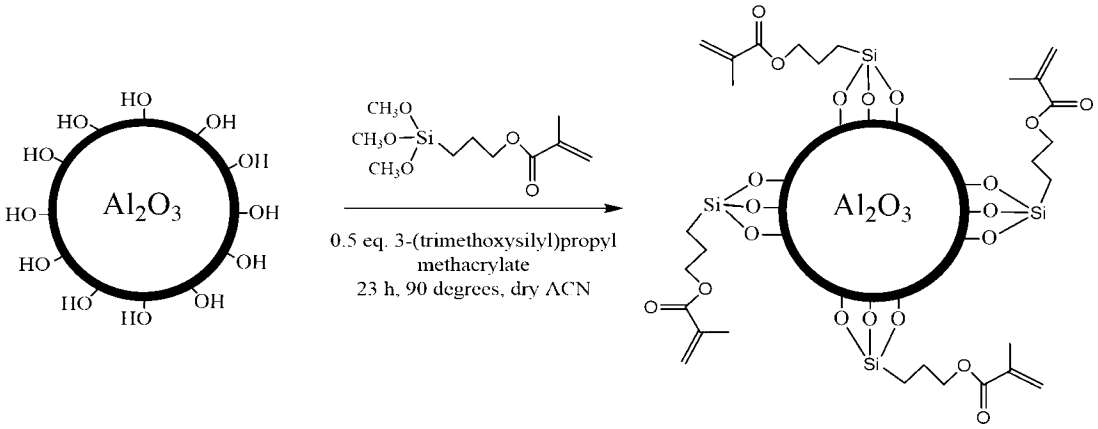
Le composé inorganique est de préférence sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.). La taille moyenne des particules est de préférence nanométrique, par exemple, de moins de 1µm, de moins de 500nm, ou moins de 300nm, ou moins de 200nm, ou entre 1nm et 500nm, ou entre 10nm et 500nm, ou encore entre 50nm et 500nm, ou entre 100nm et 500nm, ou entre 1nm et 300nm, ou entre 10nm et 300nm, ou encore entre 50nm et 300nm, ou entre 100nm et 300nm, ou entre 1nm et 200nm, ou entre 10nm et 200nm, ou encore entre 50nm et 200nm, ou entre 100nm et 200nm, ou entre 1nm et 100nm, ou entre 10nm et 100nm, ou encore entre 25nm et 100nm, ou entre 50nm et 100nm.

Des exemples non-limitatifs de composés inorganiques comprennent les composés ou céramiques tels que Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O{\cdot}2B_2O_3$, $xMgO{\cdot}yB_2O_3{\cdot}zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, les tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse, etc.), les céramiques de sulfures (comme $Li_7P_3S_{11}$), les vitrocéramiques (telles que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.

La surface des particules du composé inorganique peut aussi être modifiée par des groupements organiques greffés à leur surface de façon covalente. Par exemple, les groupements peuvent être choisis parmi des groupements réticulables, des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques, ceux-ci étant greffé directement sur la surface ou via un groupe de liaison.

Par exemple, les groupements réticulables peuvent comprendre des fonctions glycidyles, mercapto, vinyles, acrylates ou méthacrylates. Le Schéma 1 présente un exemple de méthode de greffage de silanes comprenant des groupements méthacrylates de propyle.

Schéma 1



Dans certains cas, les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m^2/g, ou moins de 40 m^2/g). La concentration en composé inorganique dans la couche mince peut alors être relativement élevée, par exemple, entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse.

Dans d'autres cas, les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m^2/g et plus, ou de 120 m^2/g et plus). La plus grande porosité du composé inorganique peut alors demander une plus grande quantité de polymère et la concentration du composé inorganique dans la couche mince se situer alors dans l'intervalle de 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.

Comme décrit ci-dessus, l'épaisseur moyenne de la couche mince est telle que cette dernière est considérée comme une modification de la surface de l'électrode plutôt que comme une couche d'électrolyte. Comme mentionné plus haut, l'épaisseur moyenne de la couche mince est de moins de 10µm. Par exemple, celle-ci se situe entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou encore entre 2µm et environ 5µm.

Le polymère présent dans la couche est un polymère réticulé comprenant des unités solvatantes d'ions, en particulier d'ions lithium. Des exemples de polymères

solvatants comprennent les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, et comprenant éventuellement des unités réticulées provenant de fonctions réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.).

Selon un exemple préférentiel, la couche mince comprend en outre un sel de lithium. Des exemples non limitatifs de sels de lithium comprennent l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), et/ou le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB).

Comme mentionné ci-dessus, l'électrode peut comprendre un film métallique de lithium ou un alliage comprenant du lithium, éventuellement sur un collecteur de courant. Lorsque le film métallique est un film de lithium, celui-ci est constitué de lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés. Alternativement, un alliage de lithium peut comprendre au moins 75% en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium. L'alliage peut alors comprendre un élément choisi parmi les métaux alcalins autre que lithium (tel que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, ou Ge).

Le film métallique peut aussi comprendre une couche de passivation sur la première surface, celle-ci étant en contact avec la couche mince. Par exemple, la couche de passivation comprend un composé choisi parmi un silane, un phosphonate, un borate ou un composé inorganique (tel que LiF, Li_3N, Li_3P, $LiNO_3$, Li_3PO_4). Par exemple, la couche de passivation est formée sur le film métallique avant l'ajout de la couche mince.

La surface du film métallique peut aussi être traitée avant l'application de la couche mince, par exemple par étampage (*stamping*).

Comme indiqué ci-dessus, lorsque l'électrode n'est pas un film métallique, celle-ci comprend un matériau électrochimiquement actif (par exemple, d'électrode positive), éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique, éventuellement sur un collecteur de courant. Par exemple, le matériau électrochimiquement actif peut être choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés, mais aussi d'autres matériaux tels que le soufre, le sélénium ou l'iode élémentaire, le fluorure de fer(III), le fluorure de cuivre(II), l'iodure de lithium, et les matériaux actifs à base de carbone comme le graphite. Des exemples de matériau électrochimiquement actif comprennent le $LiM'PO_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8, V_2O_5F, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ avec x+y+z = 1), $Li(NiM''')O_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre élémentaire, du sélénium élémentaire, de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique comme le polyimide, le poly(méthacrylate de 2,2,6,6-

tétraméthylpipéridinyloxy-4-yle) (PTMA), le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium ($PTCLi_4$), le dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), les dicarboxylates π-conjugués, et l'anthraquinone, ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux lorsqu'ils sont compatibles entre eux et avec la contre-électrode, par exemple une électrode de lithium. Le matériau électrochimiquement actif est de préférence sous forme de particules pouvant éventuellement être enrobées, par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

Des exemples de matériaux conducteurs électroniques pouvant être inclus dans le matériau d'électrode comprennent le noir de carbone (tel que le carbone Ketjen^{MC}, le noir d'acétylène, etc.) le graphite, le graphène, les nanotubes de carbone, les fibres de carbone (incluant les nanofibres de carbone, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCF), etc.), du carbone non poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique (par exemple, sous forme d'enrobage sur des particules), ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Des exemples non-limitatifs de liants de matériau d'électrode comprennent les liants polymères décrits ci-dessus en lien avec la couche mince ou ci-dessous pour l'électrolyte, mais aussi des liants de type caoutchouc tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), et ACM (caoutchouc d'acrylate), ou des liants de type polymères fluorés tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons. Certains liants, comme ceux de type caoutchouc, peuvent aussi comprendre un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

D'autres additifs peuvent aussi être présents dans le matériau d'électrode, comme des sels de lithium ou des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

Le film métallique ou le matériau d'électrode peut être appliqué sur un collecteur de courant (par exemple, aluminium, cuivre). Selon un exemple, le collecteur de courant est en aluminium recouvert de carbone. Selon une autre variante, l'électrode peut être autosupportée.

Le présent document concerne aussi un procédé pour la préparation d'une électrode à surface modifiée telle que décrite ici. Ce procédé comprend (i) le mélange d'un composé inorganique et d'un polymère solvatant éventuellement réticulable dans un solvant, comprenant éventuellement un sel et/ou éventuellement un agent de réticulation; (ii) épandage du mélange obtenu en (i) sur la surface de l'électrode; (iii) élimination du solvant; et éventuellement (iv) réticulation du polymère (par exemple par voie ionique, thermique ou par irradiation). Les étapes (iii) et (iv) peuvent aussi être inversées dans certain cas.

Lorsque l'électrode est un film métallique comme le lithium, les étapes (ii), (iii) et/ou (iv) sont de préférence effectuées sous vide ou dans une enceinte anhydre remplie d'un gaz inerte comme l'argon.

Dans l'alternative, lorsque le polymère est réticulable et est suffisamment liquide avant réticulation, le procédé peut exclure la présence de solvant et l'étape (iii) peut être évitée.

L'épandage peut être effectué par les méthodes conventionnelles, par exemple, à l'aide d'un rouleau, comme un rouleau de laminoir, enduit du mélange (incluant une méthode de traitement en continu rouleau à rouleau), à la racle (« *Doctor blade* »), par pulvérisation (« *spray coating* »), par centrifugation, par impression, etc.

Le solvant organique utilisé peut être tout solvant non réactif avec le film métallique ou le matériau d'électrode. Des exemples incluent le tétrahydrofurane (THF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'heptane, le toluène ou une combinaison de ceux-ci.

Les composantes électrode-électrolyte solides sont aussi envisagées dans le présent document. Ceux-ci comprennent au moins un matériau multicouche

comprenant un film d'électrode, une couche mince telle que décrite ci-dessus sur le film d'électrode, et un film d'électrolyte solide sur la couche mince.

Par exemple, l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvatant et un sel de lithium. Le polymère solvatant de l'électrolyte peut être choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO),), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le polymère solvatant comprenant éventuellement des unités réticulables et étant éventuellement réticulé. Les sels de lithium pouvant entrer dans l'électrolyte solide sont tels que ceux décrits pour la couche mince. Cependant, bien que le sel de l'électrolyte solide puisse être choisi parmi ceux décrits ci-dessus, celui-ci peut être différent ou identique à celui présent dans la couche mince. Il est à noter que le présent document envisage aussi l'utilisation des présentes électrodes avec un électrolyte polymère de type gel ou de type solide possédant des propriétés se rapprochant des électrolytes gel.

Selon un autre exemple, l'électrolyte solide comprend une céramique combinée ou non à un polymère tel que décrit au paragraphe précédent. Par exemple, l'électrolyte est un composite comprenant un polymère et au moins une céramique, celle-ci pouvant être telle que décrite pour ce qui est de la couche mince. L'électrolyte solide peut aussi comprendre une céramique sans l'utilisation d'un polymère. De telles céramiques comprennent par exemple des céramiques de type oxyde (comme LAGP, LLZO, LATP, etc.), de type sulfure (comme $Li_7P_3S_{11}$), les vitrocéramiques, et autres céramiques similaires.

La présente technologie concerne aussi les cellules électrochimiques comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans lesquelles au moins l'une des électrodes est telle que décrite dans la présente demande.

Selon un exemple, la cellule comprend les éléments suivants empilés dans l'ordre :

- un film métallique comme matériau d'électrode;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant éventuellement réticulé;
- un film d'électrolyte solide; et
- un film de matériau d'électrode tel que décrit ici.

Selon un deuxième exemple, la cellule comprend les éléments suivants empilés dans l'ordre :

- un film métallique comme matériau d'électrode;
- un film d'électrolyte solide;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant éventuellement réticulé; et
- un film de matériau d'électrode tel que décrit ici.

Selon un troisième exemple, la cellule comprend les éléments suivants empilés dans l'ordre :

- un film métallique comme matériau d'électrode;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant éventuellement réticulé;
- un film d'électrolyte solide;
- une couche mince telle que décrite ici et comprenant un composé inorganique dans un polymère solvatant éventuellement réticulé; et
- un film de matériau d'électrode tel que décrit ici.

Le présent document concerne un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie ici. Par exemple, l'accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou lithium-ion.

Selon un autre aspect, les accumulateurs électrochimiques de la présente demande sont destinés à l'utilisation dans des appareils nomades, par exemple des téléphones portables, des appareils photo, des tablettes ou des ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

EXEMPLES

Les exemples non-limitatifs suivants sont des modes de réalisation à titre illustratif et ne devraient pas être interprétés comme limitant davantage la portée de la présente invention. Ces exemples seront mieux compris en se référant aux figures annexées.

Exemple 1 – Modification de surface d'électrode

(a) $Mg_2B_2O_5$ (bâtonnets), polymère et sel de lithium sur lithium ou alliage

Un mélange contenant 50% ou 70% en masse de $Mg_2B_2O_5$ (céramique en bâtonnets), le reste (50% ou 30%) étant un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1, est préparé dans du tétrahydrofurane (THF). Le tout est dispersé avec un mélangeur à disque (Ultra-Turrax) jusqu'à l'obtention d'une suspension stable. La quantité de THF est ajustée afin d'obtenir la viscosité adéquate et être à la limite de faire précipiter la céramique au fond du récipient. Typiquement, des dispersions comprenant autour de 20 à 25% en masse du mélange « céramique + polymère + sel + agent réticulant UV » dans le solvant sont préparées et étalées sur une feuille de lithium (Li pure) ou d'un alliage de type Li_xM_y où x > y (par exemple, des alliages de Li et Mg ou Al) à la racle (« *Doctor blade* ») ou par pulvérisation (par « *spray coater* »). Par la suite, la feuille de lithium ou d'alliage de lithium est placée dans une enceinte en verre sous vide ou dans une chambre remplie d'un gaz inerte comme l'argon (éviter l'azote, car il réagit rapidement avec le lithium). Une fois débarrassé de l'air ambiant, une lampe UV est allumée au-dessus du film métallique (du côté de la couche étalée) pour amorcer la réticulation (généralement 300 WPI pendant 5

minutes à 30 cm de distance). La feuille de lithium est ensuite séchée à 80°C sous vide avant d'être utilisée en batterie.

Un agent réticulant thermique peut aussi être utilisé en remplacement de l'agent réticulant UV. Dans ce cas, la feuille de lithium est placée sous vide à 80°C au moins toute une nuit et n'est pas traitée sous UV.

(b) Al_2O_3 (sphérique), polymère et sel de lithium sur lithium ou alliage

Un mélange contenant 85% en masse de Al_2O_3 (céramique en forme de petites sphères de petite surface spécifique d'environ 10 m^2/g), le reste (15%) étant un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1, est préparé dans le THF. Le tout est dispersé et la quantité de THF est ajustée comme en (a). Typiquement, des dispersions comprenant entre 25 et 40% en masse du mélange « céramique + polymère + sel + réticulant thermique ou UV » sont préparées et étalées sur une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium à la racle (« *Doctor blade* »). Par la suite, la feuille de lithium (ou d'alliage) comprenant la couche étalée est placée directement dans un four sous vide, séchée et réticulée à 80°C pendant au moins 15 h avant d'être utilisée en batterie.

(c) Al_2O_3 (aiguilles), polymère et sel de lithium sur lithium ou alliage

Un mélange contenant 50% en masse de Al_2O_3 (céramique en forme d'aiguilles, de surface spécifique d'environ 164 m^2/g), le reste (50%) étant constitué d'un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO avec un ratio atomique O:Li = 20:1, est préparé dans le THF. Le tout est dispersé et la quantité de THF est ajustée comme en (a). Typiquement, des dispersions comprenant environ 25% en masse de mélange « céramique + polymère + sel + réticulant thermique ou UV » sont préparées et étalées sur une feuille de lithium (Li pur) ou d'un alliage de lithium par pulvérisation (par « *spray coater* »). Par la suite, le morceau de lithium (ou d'alliage) comprenant la couche étalée est placé

directement dans un four sous vide et séché à 80 °C pendant au moins 15 h avant d'être utilisé en batterie.

Différentes électrodes à surface modifiée ont été produites par les méthodes ci-dessus et sont résumées dans le Tableau 1. L'épaisseur moyenne de la couche mince de céramique-polymère déposée sur le lithium ou l'alliage de lithium de ces électrodes varie entre 4 µm et 7 µm.

Tableau 1. Électrodes métalliques modifiées

Électrode	Méthode	Céramique	Concentration	Métal[a]
E1	Ex. 1(b)	Al_2O_3 (sphères)	85 %	Li
E2	Ex. 1(b)	Al_2O_3 (sphères)	85 %	LiMg
E3	Ex. 1(b)	Al_2O_3 (sphères)	85 %	LiAl
E4	Ex. 1(a)	$Mg_2B_2O_5$	50 %	LiAl
E5	Ex. 1(c)	Al_2O_3 (aiguilles)	50 %	LiAl

a. Li : lithium pur, LiMg : alliage Li et Mg (10% en masse), et LiAl : alliage Li et Al (2000ppm)

Pour fins de comparaisons, deux électrodes de LiAl recouvertes d'un mélange de céramique et polymère d'une épaisseur de 15-20 µm (70% Al_2O_3 sphérique) et 10-15 µm (85% Al_2O_3 sphérique) respectivement ont aussi été préparées. Les propriétés de ces électrodes et de celles du Tableau 1 sont détaillées à l'Exemple 2.

(d) Al_2O_3 (sphérique), polymère et sel de lithium sur $LiFePO_4$

Une électrode de $LiFePO_4$ (LFP) est fabriquée par le mélange de 73,5% en masse de LFP P2 enrobé de carbone, 1% en masse de carbone Ketjen™ ECP600, le reste (25,5%) étant un mélange de polymère et de LiFSI, est étalé sur un collecteur en aluminium carboné. Le polymère est similaire à celui utilisé pour la couche mince de l'électrode métallique, avec un rapport molaire O:Li = 20:1.

Un mélange du polymère et de LiTFSI (20:1) sans céramique avec un initiateur UV dans le THF est préparé puis étalé par la méthode de la racle sur une cathode de LFP. La cathode est ensuite préséchée pendant 5 min dans une étuve à 50 °C puis placée sous une lampe UV (300 WPI) pendant 5 min dans une atmosphère

d'azote. Le polymère utilisé est le même que celui utilisé pour la couche mince de l'électrode métallique.

La même méthode a été utilisée pour préparer différentes couches, mais en incorporant une céramique (Al_2O_3 sphérique, 50% en masse) dans le mélange du paragraphe précédent. Aussi, différents rapports O:Li ont été testés : 5:1, 10:1, 15:1 et 20:1. Une meilleure préparation de la suspension peut améliorer la qualité de la couche mince.

Exemple 2 – Propriétés des électrodes modifiées

(a) Électrodes métalliques modifiées

La Figure 1 montre une coupe d'un morceau de lithium métallique possédant une fine couche de céramique (E1, 85% Al_2O_3 sphérique). La couche reste intacte même pendant le découpage et, bien que très concentrée en céramique, celle-ci ne s'effrite pas.

Des images par MEB (microscopie électronique à balayage) ont été effectuées afin de visualiser les différents types de couches minces sur le lithium et ses alliages.

Deux cas se présentent, pour les couches minces (autour de 5 µm) on parle de modification de surface et pour ceux d'environ 15-25 µm il s'agit plutôt d'un électrolyte polymère solide (SPE) directement appliqué sur l'électrode de lithium. Les tests électrochimiques pour les deux cas de figure seront aussi présentés plus bas pour démontrer l'intérêt de modifier la surface plutôt que d'appliquer un SPE sur l'électrode.

La Figure 2 montre une couche mince de céramique $Mg_2B_2O_5$ (E4, 50% en masse, 4-5 µm) à la surface d'un alliage LiAl. La cartographie chimique montre clairement la présence d'atomes de soufre (e) et de fluor (f) attribués au sel de lithium, mais surtout d'atomes de magnésium (b) venant de la céramique en forme de bâtonnets très durs, ce qui donne une surface plus ou moins homogène.

En utilisant les sphères nanométriques d'Al_2O_3 (sphérique), la surface est plus homogène et on peut facilement augmenter la quantité de céramique jusque 85% afin de rendre la progression des dendrites plus difficile. La Figure 3 montre une couche mince de céramique sphérique Al_2O_3 (85% en masse, 6-7 µm) à la surface d'un alliage LiMg (E2). Dans l'image de droite, deux couches sont clairement visibles, l'une riche en polymère et céramique, l'autre très riche en céramique. En jouant sur la sédimentation rapide de la céramique lorsque celle-ci est très concentrée dans la composition de l'encre à appliquer sur lithium, il est possible de former une couche très dense en céramique à la surface du lithium. La couche supérieure est plus riche en polymère et donc plus collante pour fournir un très bon contact entre le lithium à travers celle-ci et l'électrolyte polymère solide (SPE) qui sera laminé à chaud sur la couche mince.

La Figure 4 montre un autre exemple de couche mince avec cette fois-ci des particules d'Al_2O_3 en forme d'aiguilles et de taille nanométrique sur un alliage LiAl (E5). Combinées avec le polymère, des agglomérats très denses sont obtenus et à cause de la grande surface spécifique de la céramique seulement 50% en masse de celle-ci est utilisée. Au-delà, tout le polymère est consommé pour enrober les particules et le film formé sur lithium n'est plus assez fort pour résister à une contrainte mécanique. Le but est de trouver la limite de dissolution de la céramique dans le polymère pour former un film mince et fort tout en étant le plus concentré en céramique pour obtenir un mélange de type « polymère en céramique » différent de ce qui est habituellement rapporté pour les SPEs. En fait, de faibles quantités de céramique sont plutôt ajoutées dans les SPEs afin de casser la cristallinité du polymère et de créer une compétition acide/base de Lewis entre le polymère, les ions lithiums et les groupements oxygénés en surface de la céramique. La cartographie chimique aux Figures 4(b) à 4(e) montre que les petits agglomérats sont riches en aluminium (c), démontrant ainsi la bonne dispersion de la céramique si bien que les signaux de l'oxygène (d) et du carbone (e) sont à peine visibles.

Afin de comparer les performances électrochimiques d'un lithium possédant une couche mince de céramique et celle d'un lithium avec un SPE (autour de 20 µm

d'épaisseur) déposé à sa surface, des tests de déposition de SPE sur lithium ont aussi été réalisés. Ces lithiums peuvent être directement utilisés avec une autre électrode en les pressant à chaud sans ajouter de SPE additionnelle.

La Figure 5 montre un exemple d'un SPE d'environ 15-20 µm directement déposé sur un alliage de lithium LiAl et composé de céramique sphérique Al_2O_3 (70% en masse) dans le polymère utilisé à l'Exemple 1. Deux couches sont clairement visibles, l'une riche en polymère et céramique, l'autre très riche en céramique. Dans la couche inférieure, des zones plus sombres constituant le polymère sont visibles sur l'image du haut bien que la majorité de cette couche soit composée de particules de céramique (en blanc). Bien entendu un tel SPE sera moins efficace contre les dendrites puisqu'il n'est pas assez dense en céramique, mais sera plus collant pour être assemblé avec une autre électrode.

La Figure 6 montre un autre exemple de SPE (environ 10-15 µm) déposé à la surface de l'alliage de lithium LiAl, mais cette fois-ci avec 85% en masse de particules de céramique sphérique Al_2O_3 dans le même polymère. Encore une fois, deux couches sont clairement visibles, la première riche en polymère et céramique, la seconde très riche en céramique. Moins de zones sombres sont visibles dans la couche inférieure par rapport à la Figure 5 puisqu'elle est plus riche en céramique. Ce type de SPE serait donc plus efficace contre les dendrites vis-à-vis l'exemple comprenant 70% de céramique. Cependant, ces deux dernières couches, bien que plus épaisses, ne sont quand même pas adéquates pour utilisation comme électrolyte solide puisque leur surface n'est pas suffisamment collante pour adhérer à la cathode.

(b) Électrode composite modifiée

Les électrodes (avec et sans céramiques) préparées selon l'Exemple 1(d) ont été analysées. La Figure 26 présente la couche mince de polymère et sel sans céramique. Cette couche a une épaisseur de 4 à 5 µm. La Figure 27 montre la cartographie chimique de la tranche de l'électrode. Le soufre (f) du sel et le carbone (e) du polymère sont bien visibles.

Les électrodes avec la couche mince comprenant la céramique Al_2O_3 sphérique et le mélange de polymère et de sel de lithium à différents ratios molaires O:Li (5:1, 10:1, 15:1, et 20:1) ont aussi été analysées. La Figure 28 montre une couche mince de polymère et sel (ratio O:Li 20:1) contenant 50% en masse d'Al_2O_3 et mesurant environ 5 à 5,5 µm d'épaisseur. La cartographie chimique de cette même électrode est présentée à la Figure 29.

Exemple 3 – Préparation de piles symétriques ou complètes

Des piles symétriques de type Li/SPE/Li et des piles complètes de type LFP/SPE/Li ont été assemblées. Ces piles ont été préparées soit en utilisant les électrodes du Tableau 1 ou des électrodes comparatives (sans couche mince). La configuration de chacune est présentée aux Tableaux 2 et 3.

L'électrolyte (SPE) est composé d'un mélange de sel (LiTFSI) et de polymère réticulable à base de PEO ayant un ratio atomique O:Li = 20:1. Ce mélange est épandu sur un substrat et réticulé. Les électrodes sont ensuite laminées à chaud sur le SPE à 80 °C, sous vide dans une chambre anhydre ou en boîte à gants sous argon dans le cas du lithium.

La cathode de LFP ($LiFePO_4$) est composée de LFP P2 enrobé de carbone (75,3%), noir de Ketjen™ (1%), polymère (19,23%), LiTFSI (6,27%). Le polymère est le même que celui utilisé pour la couche mince et le SPE, avec un rapport molaire O:Li = 20:1.

Tableau 2. Piles évaluées (Électrode A/SPE/Électrode B)

Pile	Type[a]	Électrode A	Électrode B
P1	S	E3	E3
P2	S	E1	E1
P3	S	E5	E5
P4	S	E5	LiAl[b]
P5	C	E5	LFP
P6	C	E3	LFP
P7	C	E2	LFP
P8	C	E1	LFP

a. S : symétrique, C : complète
b. LiAl : alliage Li et Al (2000ppm)

Tableau 3. Piles comparatives (Électrode A/SPE/Électrode B)

Pile	Type[a]	Électrode A[b]	Électrode B[b]
P(a)	S	Li	Li
P(b)	S	LiAl	LiAl
P(c)	S	LiMg	LiMg
P(d)	S[c]	LiAl	LiAl
P(e)	C	LiAl	LFP
P(f)	C	LiMg	LFP
P(g)	C	Li	LFP

a. S : symétrique, C : complète
b. Li : lithium pur, LiMg : alliage Li et Mg (10% en masse), et LiAl : alliage Li et Al (2000ppm)
c. SPE pour P(d) : 85% Al_2O_3 (sphères) dans le polymère, 25 µm

Ces piles ont été analysées puis testées en conditions de cyclage. Les propriétés de celles-ci sont présentées à l'exemple suivant.

Exemple 4 – Propriétés des piles symétriques ou complètes

(a) Piles symétriques avec lithium ou alliage de lithium non modifié

Des images ont été réalisées par MEB sur une pile symétrique incluant un film métallique non modifié afin de la comparer à celles obtenues avec les cellules dont le film métallique (Li ou alliage Li) a été modifié selon la présente méthode.

Les piles symétriques Li/SPE/Li ont aussi été cyclées galvanostatiquement en imposant différents courants constants allant de C/24 à 1C. Des tests de cyclabilité ont également été réalisés en laissant cycler la batterie en C/4 jusqu'au court-circuit. Les mesures d'impédance sur les piles ont été effectuées à 50 °C.

i. Avec lithium pur non modifié (Pile P(a))

La Figure 7 montre une image par MEB représentant l'empilement Li/SPE/Li après démontage d'une pile ayant été cyclée et court-circuitée. Des dendrites ne sont pas visibles sur la tranche de la cellule analysée par MEB, mais pourraient être présentes ailleurs dans la cellule. Il est à noter que l'élément aluminium montré dans la cartographie chimique provient du support se retrouvant derrière l'échantillon et non de l'échantillon lui-même.

Les mesures d'impédance, de stabilité au cyclage à un régime de C/4 et en résistance à différents courants imposés ont été effectuées. Quatre piles P(a) ont été testées et ont démontré des courbes d'impédances relativement similaires (voir Figure 8(a)). L'interface au transfert de charge semble peu efficace et les demi-arcs de cercle sont plus grands.

Des piles P(a) ont ensuite été testées en stabilité. Après les deux cycles de formation en C/24, les batteries testées en C/4 montrent une augmentation rapide du potentiel et au 4^{e} cycle, des variations brusques de la réponse au courant appliqué sont visibles et les batteries court-circuitent rapidement (voir Figure 8(b)). Pour la Figure 8(c), il est clairement visible que les 2 autres piles P(a) ne résistent pas très longtemps lorsqu'un courant de C/6 est appliqué.

ii. Avec alliage de lithium LiAl non modifié (Pile P(b))

La Figure 9(a) montre les mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 4 piles symétriques P(b) assemblées avec des alliages de LiAl standard. Deux de ces mêmes piles ont été étudiées en stabilité au cyclage à un régime de C/4 (Figure 9(b)) et deux autres en test de résistance à différents courants imposés (Figure 9(c), capacité de régime).

Les impédances sont très proches pour les 4 différentes piles P(b) ce qui montre que l'assemblage est reproductif. Après les deux cycles de formation en C/24, les batteries testées en C/4 montrent une augmentation rapide du sur potentiel et au 7^{e} cycle, des variations brusques de la réponse au courant appliqué sont visibles et les batteries court-circuitent rapidement. Pour la Figure 9(c), il est clairement visible que les piles P(b) ne résistent pas plus que 2 cycles lorsqu'un courant de C/6 est appliqué.

iii. Avec alliage de lithium LiMg non modifié (Pile P(c))

La Figure 10 montre les mêmes tests que pour la Figure 9 à l'exception que des alliages LiMg ont été utilisés. L'interface au transfert de charge semble moins efficace puis les demi-arcs de cercle sont plus grands. Tout comme pour l'alliage

LiAl, les batteries meurent au bout d'environ 150 heures sous courant constant de C/4 et ne supportent pas l'application d'un courant équivalent à C/6.

iv. Avec LiAl non modifié et SPE avec céramique (Pile P(d))

D'autres tests électrochimiques ont été réalisés afin de démontrer que la modification de surface du lithium (fine couche d'environ 5 µm) est avantageuse pour augmenter la durée de vie et la qualité du cyclage de la batterie au lithium. Le lithium modifié avec une fine couche doit être combiné avec un SPE et une cathode (contenant elle-même ou non une couche mince qui peut être de même nature). Après laminage de l'empilement à 80 °C, le contact entre les éléments est très bon et on conserve la couche de protection riche en céramique du côté du lithium.

Si, par exemple, un SPE contenant un fort pourcentage de céramique (70% par exemple) est formé sur un film de polypropylène puis est décollé et laminé entre deux films de lithium, l'expérience ne fonctionne pas, car la SPE n'est pas assez solide ni suffisamment collante pour adhérer aux films d'électrodes.

Un autre test, montré à la Figure 21(a) consiste à déposer le SPE directement sur le lithium (voir aussi les Figures 5 et 6). Lorsque l'épaisseur est trop grande on ne peut pas rajouter de SPE et ce type de revêtement n'est pas assez collant pour faire un bon contact avec le second lithium non modifié. Les mesures d'impédance de la Figure 21(b) montre des résistances de transfert de charge énorme dues au mauvais contact physique entre les deux lithiums et le revêtement, et à la trop grande quantité de céramique qui devient néfaste dans ce cas de figure. Comme montré à la Figure 21(c), les batteries ne peuvent être cyclées et meurent prématurément.

(b) Piles symétriques avec lithium ou alliage de lithium modifié

Des images MEB ont été réalisées sur des piles symétriques incluant un film métallique modifié afin de les comparer à celles obtenues avec la cellule dont le film métallique n'a pas été modifié (voir en (a)).

Les piles symétriques Li/SPE/Li de surface modifiée ont aussi été cyclées galvanostatiquement en imposant différents courants constants allant de C/24 à 1C. Des tests de cyclabilité ont également été réalisés en laissant cycler la batterie en C/4 jusqu'au court-circuit. Les mesures d'impédance sur les piles ont été effectuées à 50 °C.

i. Avec alliage de lithium LiAl modifié par 85% Al_2O_3 sphérique (Pile P1)

La Figure 11 montre un cliché MEB d'un empilement après cyclage avec deux lithiums (LiAl) recouverts par une couche mince de 4 µm de céramique Al_2O_3 sphérique (85% en masse). Les dendrites ne sont pas visibles, mais la pile P1 présentée l'est après court-circuit. Même durant le cyclage, la couche de céramique reste compacte, ce qui confère une protection pour ralentir la progression des dendrites. Au plus grand agrandissement, on voit bien que chaque particule de céramique (petite sphère) est enrobée de polymère dans une configuration « polymère en céramique » plutôt que d'une céramique incorporée dans un polymère comme habituellement rapporté.

Les Figures 12(a) à 12(g) montrent l'image par MEB et la cartographie chimique de la pile P1, cette dernière mettant bien en évidence la couche de Al_2O_3. Localement la couche de céramique est un peu déformée à cause du cyclage répété à fort courant dont elle a été l'objet.

La Figure 13(a) montre clairement que le lithium protégé de P1 peut cycler sans court-circuit jusqu'à un régime de 1C en présentant une faible surtension. Les Figures 13(b) et 13(c) montrent les mesures d'impédance spectroscopique effectuées à 50 °C pour 2 piles symétriques P1 après assemblage et après chaque vitesse de cyclage. Les impédances sont relativement stables durant le cyclage ce qui atteste que le lithium ne subit pas de forte déformation même lorsqu'un fort courant est appliqué.

Les Figures 14(a) et 14(b) montrent le cyclage à 1C pour plusieurs cycles de ces mêmes piles P1. Les deux batteries court-circuitent entre 320-360 heures de cyclage ce qui présente une nette amélioration par rapport aux résultats de la

Figure 9. Également, les impédances montrées aux Figures 14(c) et 14(d) sont stables durant le cyclage à fort courant de 1C (résultats montrés à chaque trois cycles en 1C).

La Figure 15 montre un exemple de pile ayant cyclé et court-circuité. La pile montrée est celle dont le cyclage est montré à la Figure 14(a). Sur cette image MEB, le passage de deux formations de dendrites est clairement mis en évidence. La cartographie chimique montre que la couche d'Al_2O_3 a été percée par des dendrites et que celle-ci est fortement détruite par rapport à ce que l'on peut voir sur les images MEB de la Figure 12.

ii. Avec lithium modifié par 85% Al_2O_3 sphérique (Pile P2)

Des piles P2 ont aussi été assemblées avec le lithium pur et une couche mince contenant 85% de céramique Al_2O_3 sphérique. Les résultats électrochimiques sont présentés à la Figure 16. Les impédances sont très reproductibles pour les 4 piles assemblées (Figure 16(a)). Il faut attendre entre 300 et 350 heures avant que les piles ne court-circuitent sous un courant constant de C/4 (Figure 16(b)) alors qu'avant modification de surface la batterie mourait au bout d'à peine 120 heures. Également, la batterie supporte les forts courants jusqu'à un régime de 1C et peut cycler plus que 300 heures (Figure 16(c)).

iii. Avec alliage de lithium LiAl modifié par 50% Al_2O_3 aiguilles (Pile P3)

De très bons résultats ont été obtenus avec les Piles P3 comprenant du lithium recouvert avec 50% d'Al_2O_3 en forme d'aiguille (voir aussi les images MEB de la Figure 4). Les résultats électrochimiques pour un alliage LiAl recouvert par 50% d'Al_2O_3 sont montrés à la Figure 17. La Figure 17(a) montre des impédances très reproductibles pour les trois piles. À la Figure 17(b), il peut être observé que la durée de vie de la batterie a été multipliée par 8, puisqu'avant modification elle ne pouvait cycler que 50 h en C/4 contre 400 heures dans ce cas-ci. La capacité de taux de charge/décharge de la Figure 17(c) montre un profil de cyclage très peu polarisé, ce qui démontre la stabilité de l'interface entre le lithium et le SPE.

iv. Avec LiAl modifié par 50% Al_2O_3 aiguilles et LiAl non modifié (Pile P4)

Afin de mettre en évidence la formation de dendrites au sein de la batterie et de mettre en avant le rôle protecteur de la couche mince de céramique, des piles LiAl/SPE/LiAl dont un seul côté est enduit d'une couche mince de Al_2O_3 (aiguilles, 50%) ont été assemblées et cyclées. Le cyclage des batteries a été stoppé avant court-circuit comme indiqué sur les profils de cyclage de la Figure 18. La Figure 18(a) montre l'assemblage réalisé pour étudier l'effet de la couche de protection sur la déformation du lithium, tandis que la Figure 18(b) montre les résultats d'impédance de quatre piles assemblées.

Une coupe de la batterie ayant cyclé à bas courant (C/4, pile de la Figure 18(c)) a été observée au MEB et les images sont présentées à la Figure 19. Puisqu'il n'y a pas eu de court-circuit, les deux interfaces semblent intactes et pas trop déformées. Au contraire, pour la pile ayant été cyclée jusqu'à 1C (pile de la Figure 18(d)), l'observation au MEB et la cartographie chimique de l'empilement Li/SPE/Li, montrées à la Figure 20, dévoilent une forte déformation du côté du lithium non protégé avec la présence de lithium désactivé dans la SPE. À l'inverse le lithium du côté céramique reste intact et la couche de céramique n'a pas été détruite.

(c) Études comparatives sur des piles complètes LFP/SPE/Li

Des tests électrochimiques en piles complètes avec $LiFePO_4$ (LFP) comme matériau de cathode ont été effectués pour confirmer l'effet positif de la couche mince (environ 5 µm) à la surface du lithium.

i. Piles complètes avec LFP/SPE/LiAl (Piles P(e), P5 et P6)

Les piles complètes comprenant le LiAl non modifié (P(e)), LiAl modifié avec 50% Al_2O_3 aiguilles (P5), et LiAl 85% Al_2O_3 sphérique (P6) sont testées dans les mêmes conditions.

La Figure 22 montre que les deux premières courbes de charge/décharge sont parfaites, peu polarisées et avec un plateau à 3,5 V très bien défini lorsque les

alliages LiAl modifiés sont utilisés (Figures 22(b) et (c)). De plus les résultats sont reproductifs. Par exemple, deux batteries sont présentes sur la Figure 22(b) et les courbes se chevauchent. Lorsque le lithium LiAl sans modification est utilisé, les résultats sont peu reproductibles comme on peut le voir à la Figure 22(a). La capacité de décharge est aussi plus petite et le plateau est moins bien défini pour les trois piles.

Des longs cyclages en C/6 ont été effectués pour ces différentes batteries. Leurs cyclabilités sont montrées à la Figure 23(a) pour le lithium non modifié (Pile P(e)), la Figure 23(b) pour le lithium avec une couche contenant 50% d'Al_2O_3 en forme d'aiguille (Pile P5) et à la Figure 23(c) pour le lithium avec une couche contenant 85% d'Al_2O_3 sphérique (Pile P6). Les cyclages et l'efficacité coulombique sont beaucoup plus stables lorsque les lithiums modifiés sont utilisés. En revanche, la faible efficacité coulombique pour la batterie assemblée avec le LiAl sans modification révèle que des réactions secondaires se produisent au niveau du lithium (déformation ou consommation de lithium).

ii. Piles complètes avec LFP/SPE/LiMg (Piles P7 et P(f))

Des résultats très similaires ont été obtenus avec l'alliage LiMg modifié avec une fine couche de céramique (85% Al_2O_3 sphérique, Pile P7) en comparaison de la pile équivalente avec LiMg non modifié (Pile P(f)). La Figure 24 montre les longs cyclages effectués en C/6 et en C/2 pour les batteries LFP/SPE/LiMg employant le LiMg non modifié (Figure 24(a)) et celui modifié avec la céramique (Figure 24(b)). Encore une fois, les cyclages sont plus stables après modification du lithium et particulièrement en C/2. En effet, à cette vitesse on favorise la progression des dendrites et donc la formation d'un court-circuit. Par exemple, après 45 cycles en C/2 pour la batterie P(f) avec LiMg non modifié, l'efficacité coulombique chute drastiquement et oscille vers 40% démontrant la formation de dendrites. À l'inverse, pour le cyclage en C/2 de la Figure 24(b) pour la P7, l'efficacité coulombique reste stable tout au long du cyclage.

iii. Piles complètes avec LFP/SPE/Li (Piles P8 et P(g))

Finalement, les tests avec Li pur pour les piles P(g) (Li non modifié) et P8 (Li modifié avec 85% Al_2O_3 sphérique) ont aussi démontré un avantage à l'utilisation du lithium à surface modifiée. La Figure 25(a) montre une perte de capacité rapide pour les deux batteries assemblées avec Li pur sans modification et l'efficacité coulombique varie davantage qu'en utilisant un lithium Li pur avec une couche de céramique. Pour le cyclage de la Figure 25(b), celui-ci est relativement stable au départ, ensuite une coupure de courant entre les 45^e et 55^e cycles fait chuter la capacité et le cyclage semble être affecté par la suite, mais l'efficacité coulombique reste toujours autour de 100%.

iv. Piles complètes avec LFP/SPE/LiAl (avec LFP modifié)

Des piles boutons LFP/SPE/Li ont été assemblées comme suit :

- une anode de LiAl standard non modifié;
- une SPE autoportée mesurant 20 µm d'épaisseur et contenant le polymère utilisé dans la couche mince et du LiTFSI (O:Li de 30:1);
- une cathode de LFP telle que décrite à l'Example 1(d) avec couche mince de céramique (50% Al_2O_3 et ratio O:Li de 10:1) ou sans couche mince (référence).

Les Figures 30(a) et 30(b) montrent respectivement les expériences de longs cyclages (charge : C/6, décharge : C/3) et les cyclages à différentes vitesses à 80 °C en pile boutons.

Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés ici sont incorporés par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDICATIONS

1. Électrode comprenant un film métallique modifié par une couche mince, dans laquelle :

- le film métallique comprend du lithium ou un alliage comprenant du lithium, le film métallique comprenant une première et une deuxième surface; et
- la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvatant, la couche mince étant disposée sur la première surface du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

2. L'électrode de la revendication 1, dans laquelle le polymère est réticulé.

3. L'électrode de la revendication 1 ou 2, dans laquelle le film métallique comprend du lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés.

4. L'électrode de la revendication 1 ou 2, dans laquelle le film métallique comprend un alliage de lithium et d'un élément choisi parmi les métaux alcalins autres que lithium (tels que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, ou Ge).

5. L'électrode de la revendication 4, dans laquelle l'alliage comprend au moins 75 % en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium.

6. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le film métallique comprend en outre une couche de passivation sur la première surface, celle-ci étant en contact avec la couche mince.

7. L'électrode de la revendication 6, dans laquelle la couche de passivation comprend un composé choisi parmi un silane, un phosphonate, un borate ou un composé inorganique (tel que LiF, Li_3N, Li_3P, $LiNO_3$, Li_3PO_4).

8. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la première surface du film métallique a été modifiée par étampage (*stamping*) au préalable.

9. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le composé inorganique est sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.).

10. L'électrode la revendication 9, dans laquelle la taille moyenne des particules est de moins de 1µm, de moins de 500nm, ou moins de 300nm, ou moins de 200nm, ou entre 1nm et 500nm, ou entre 10nm et 500nm, ou encore entre 50nm et 500nm, ou entre 100nm et 500nm, ou entre 1nm et 300nm, ou entre 10nm et 300nm, ou encore entre 50nm et 300nm, ou entre 100nm et 300nm, ou entre 1nm et 200nm, ou entre 10nm et 200nm, ou encore entre 50nm et 200nm, ou entre 100nm et 200nm, ou entre 1nm et 100nm, ou entre 10nm et 100nm, ou encore entre 25nm et 100nm, ou entre 50nm et 100nm.

11. L'électrode de la revendication 9 ou 10, dans laquelle le composé inorganique comprend une céramique.

12. L'électrode de l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle le composé inorganique est choisi parmi Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O{\cdot}2B_2O_3$, $xMgO{\cdot}yB_2O_3{\cdot}zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $Li_7P_3S_{11}$), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.

13. L'électrode de l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans laquelle les particules du composé inorganique comprennent en outre des groupements

organiques greffés à leur surface de façon covalente, par exemple, lesdits groupements étant choisis parmi des groupements réticulables (tels des groupements organiques comprenant des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyle, glycidyle, mercapto, etc.), des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques.

14. L'électrode de l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m^2/g, ou moins de 40 m^2/g).

15. L'électrode de la revendication 14, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse.

16. L'électrode de l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m^2/g et plus, ou de 120 m^2/g et plus).

17. L'électrode de la revendication 16, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.

18. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans laquelle l'épaisseur moyenne de la couche mince se situe entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm.

19. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle le polymère solvatant est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, comprenant éventuellement des unités réticulées provenant de fonctions

réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.).

20. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle la couche mince comprend en outre un sel de lithium.

21. L'électrode de la revendication 20, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

22. L'électrode de l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant en outre un collecteur de courant en contact avec la deuxième surface du film métallique.

23. Électrode comprenant un film de matériau d'électrode modifié par une couche mince, dans laquelle :

- le film de matériau d'électrode comprend un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique, le film de matériau d'électrode comprenant une première et une deuxième surface; et

- la couche mince comprend un composé inorganique dans un polymère solvatant, la couche mince étant disposée sur la première surface du film métallique et ayant une épaisseur moyenne d'environ 10µm ou moins, le composé inorganique étant présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 90 % en masse.

24. L'électrode de la revendication 23, dans laquelle le polymère est réticulé.

25. L'électrode de la revendication 23 ou 24, dans laquelle le composé inorganique est sous forme de particules (par exemple, sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, etc.).

26. L'électrode la revendication 25, dans laquelle la taille moyenne des particules est de moins de 1µm, de moins de 500nm, ou moins de 300nm, ou moins de 200nm, ou entre 1nm et 500nm, ou entre 10nm et 500nm, ou encore entre 50nm et 500nm, ou entre 100nm et 500nm, ou entre 1nm et 300nm, ou entre 10nm et 300nm, ou encore entre 50nm et 300nm, ou entre 100nm et 300nm, ou entre 1nm et 200nm, ou entre 10nm et 200nm, ou encore entre 50nm et 200nm, ou entre 100nm et 200nm, ou entre 1nm et 100nm, ou entre 10nm et 100nm, ou encore entre 25nm et 100nm, ou entre 50nm et 100nm.

27. L'électrode de la revendication 25 ou 26, dans laquelle le composé inorganique comprend une céramique.

28. L'électrode de l'une quelconque des revendications 25 à 27, dans laquelle le composé inorganique est choisi parmi Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O{\cdot}2B_2O_3$, $xMgO{\cdot}yB_2O_3{\cdot}zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $Li_7P_3S_{11}$), vitrocéramiques (telles que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.

29. L'électrode de l'une quelconque des revendications 25 à 28, dans laquelle les particules du composé inorganique comprennent en outre des groupements

organiques greffés à leur surface de façon covalente, par exemple, lesdits groupements étant choisis parmi des groupements réticulables (tels des groupements organiques comprenant des fonctions acrylates, méthacrylates, vinyles, glycidyl, mercapto, etc.), des groupements aryles, des groupements oxyde d'alkylène ou poly(oxyde d'alkylène), et autres groupements organiques.

30. L'électrode de l'une quelconque des revendications 25 à 29, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une petite surface spécifique (par exemple, moins de 80 m^2/g, ou moins de 40 m^2/g).

31. L'électrode de la revendication 30, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 65 % et environ 90 % en masse, ou entre environ 70% et environ 85% en masse.

32. L'électrode de l'une quelconque des revendications 25 à 29, dans laquelle les particules du composé inorganique ont une grande surface spécifique (par exemple, de 80 m^2/g et plus, ou de 120 m^2/g et plus).

33. L'électrode de la revendication 32, dans laquelle le composé inorganique est présent dans la couche mince à une concentration entre environ 40 % et environ 65 % en masse, ou entre environ 45% et environ 55% en masse.

34. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 33, dans laquelle l'épaisseur moyenne de la couche mince se situe entre environ 0,5 µm et environ 10µm, ou entre environ 1µm et environ 10µm, ou entre environ 2µm et environ 8µm, ou entre environ 2µm et environ 7µm, ou entre 2µm et environ 5µm.

35. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 34, dans laquelle le polymère solvatant est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, et comprenant éventuellement des unités réticulées provenant

de fonctions réticulables (telles que les fonctions acrylates, methacrylates, vinyles, glycidyles, mercapto, etc.).

36. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 35, dans laquelle la couche mince comprend en outre un sel de lithium.

37. L'électrode de la revendication 36, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

38. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 37, comprenant en outre un collecteur de courant en contact avec la deuxième surface du film de matériau d'électrode.

39. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 38, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés.

40. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 38, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif est $LiM'PO_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8, V_2O_5F, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$, où M'' est

Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ avec x+y+z = 1), $Li(NiM'''')O_2$ (où M'''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre élémentaire, du sélénium élémentaire, de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(méthacrylate de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy-4-yle) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium ($PTCLi_4$), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π-conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux si compatibles entre eux.

41. L'électrode de l'une quelconque des revendications 23 à 40, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

42. Composante électrode-électrolyte comprenant une électrode telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 41 et un électrolyte solide.

43. La composante électrode-électrolyte de la revendication 42, dans laquelle l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvatant et un sel de lithium.

44. La composante électrode-électrolyte de la revendication 43, dans laquelle le polymère solvatant de l'électrolyte est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le polymère solvatant étant éventuellement réticulés.

45. La composante électrode-électrolyte de la revendication 43 ou 44, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

46. La composante électrode-électrolyte de l'une quelconque des revendications 42 à 45, dans laquelle l'électrolyte solide comprend une céramique.

47. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrode négative est telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22.

48. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrode positive est telle que définie à l'une quelconque des revendications 23 à 41.

49. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrode négative est telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et l'électrode positive est telle que définie à l'une quelconque des revendications 23 à 41.

50. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 47 à 49, dans laquelle l'électrolyte solide comprend au moins un polymère solvatant et un sel de lithium.

51. Cellule électrochimique de la revendication 50, dans laquelle le polymère solvatant de l'électrolyte est choisi parmi les polymères polyéthers linéaires ou ramifiés (par exemple, PEO, PPO, ou copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les poly(diméthylsiloxanes), les poly(carbonate d'alkylènes), les poly(alkylènesulfones), les poly(alkylènesulfamides), les polyuréthanes, les poly(alcool vinyliques), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle, et leurs copolymères, le polymère solvatant étant éventuellement réticulés.

52. Cellule électrochimique de la revendication 50 ou 51, dans laquelle le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$), le trifluorométhanesulfonate de lithium ($LiSO_3CF_3$) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $Li[B(OCOCF_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium $Li[B(C_6O_2)_2]$ (LBBB), et une combinaison de ceux-ci.

53. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 47 à 52, dans laquelle l'électrolyte solide comprend en outre une céramique.

54. Accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie à l'une quelconque des revendications 47 à 53.

55. Accumulateur électrochimique de la revendication 54, dans lequel ledit accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou une batterie lithium-ion.

56. Utilisation d'un accumulateur électrochimique de la revendication 54 ou 55, dans un appareil nomade, un véhicule électrique ou hybride, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

57. Utilisation de la revendications 56, dans laquelle l'appareil nomade est choisi parmi les téléphones portables, appareils photo, tablettes et ordinateurs portables.

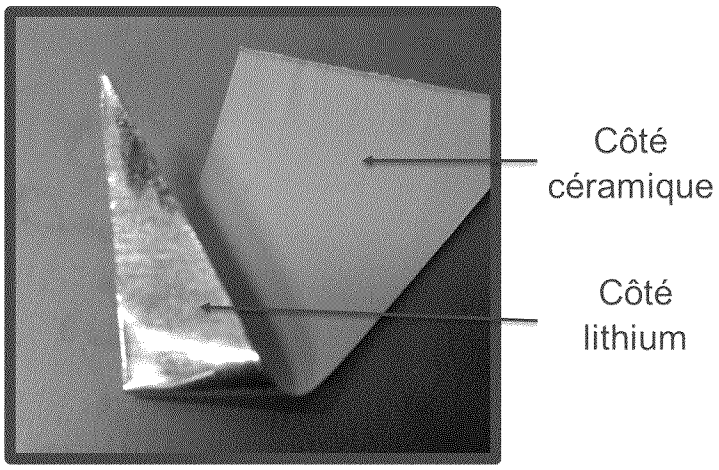


Figure 1

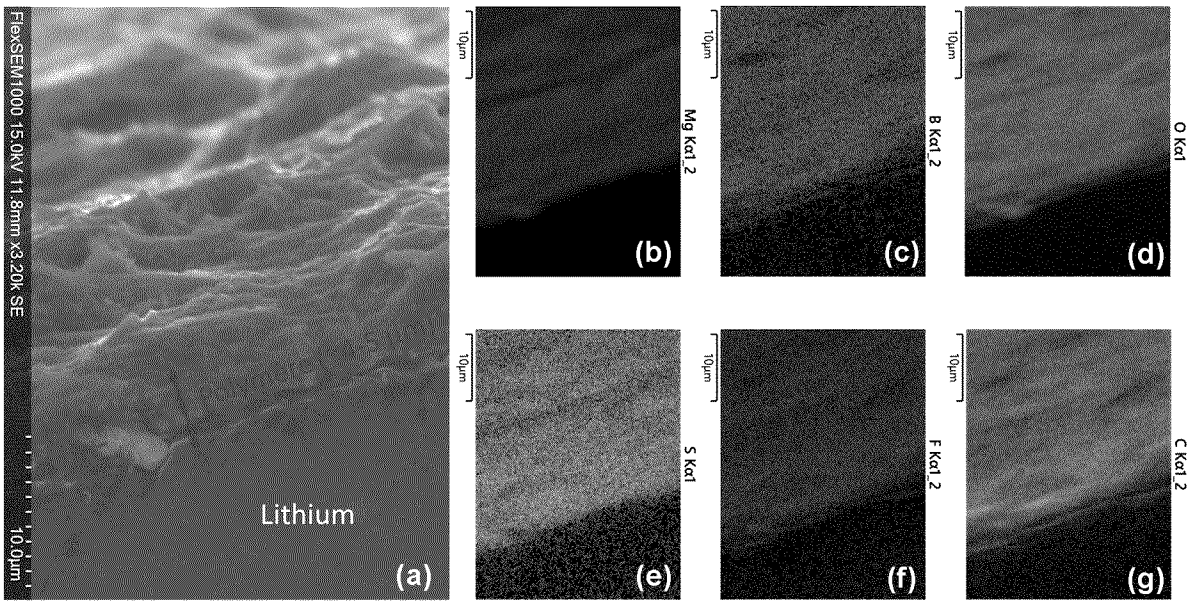


Figure 2

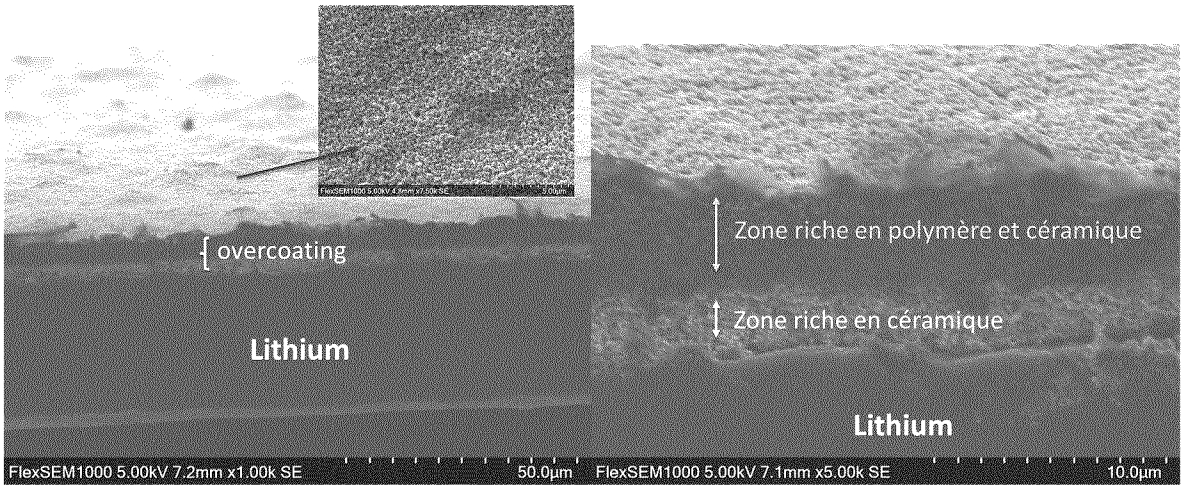

overcoating
Lithium
FlexSEM1000 5.00kV 7.2mm x1.00k SE
50.0µm
Zone riche en polymère et céramique
Zone riche en céramique
Lithium
FlexSEM1000 5.00kV 7.1mm x5.00k SE
10.0µm

Figure 3

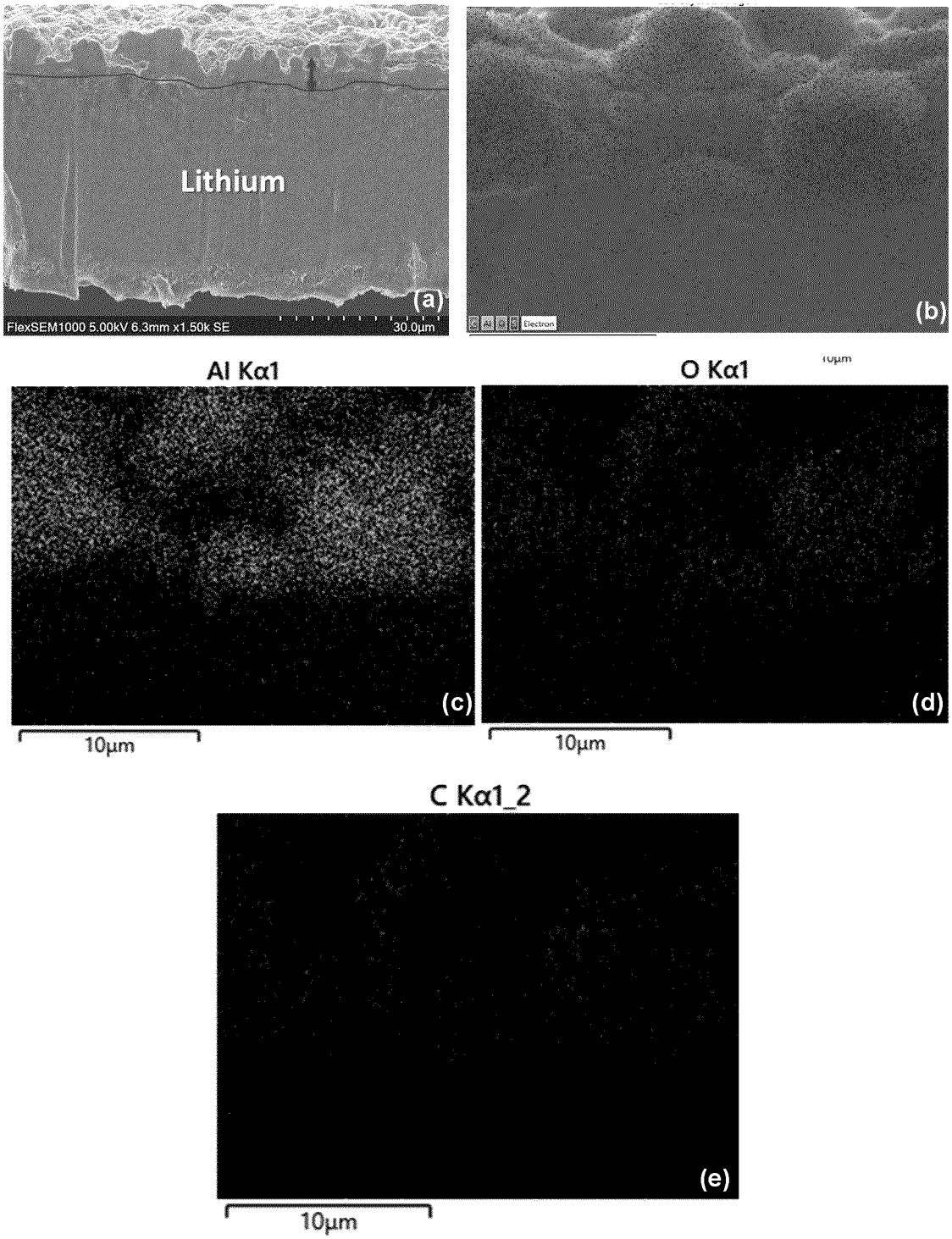

Lithium
(a)
FlexSEM1000 5.00kV 6.3mm x1.50k SE
30.0µm
(b)
Al Kα1
(c)
10µm
O Kα1
(d)
10µm
C Kα1_2
(e)
10µm

Figure 4

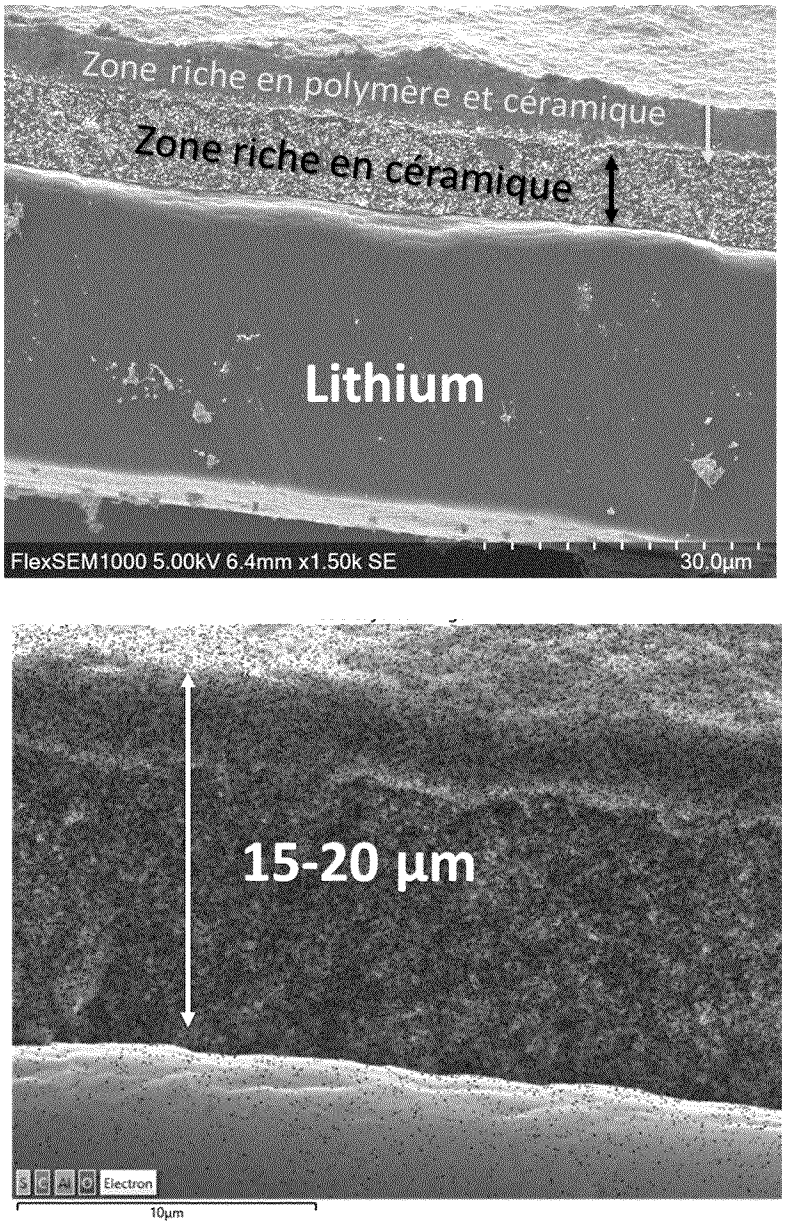
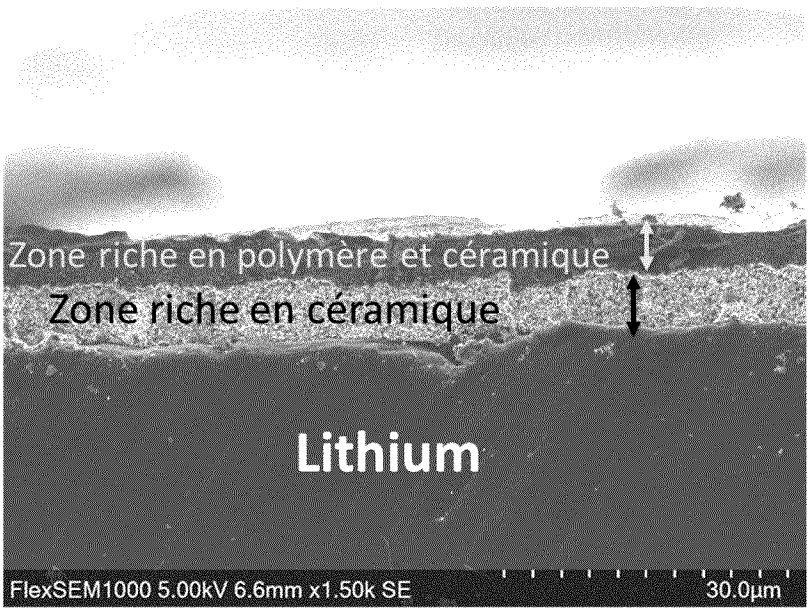

Zone riche en polymère et céramique
Zone riche en céramique
Lithium
FlexSEM1000 5.00kV 6.4mm x1.50k SE
30.0µm
15-20 µm
Electron
10µm

Figure 5


Zone riche en polymère et céramique
Zone riche en céramique
Lithium
FlexSEM1000 5.00kV 6.6mm x1.50k SE
30.0µm

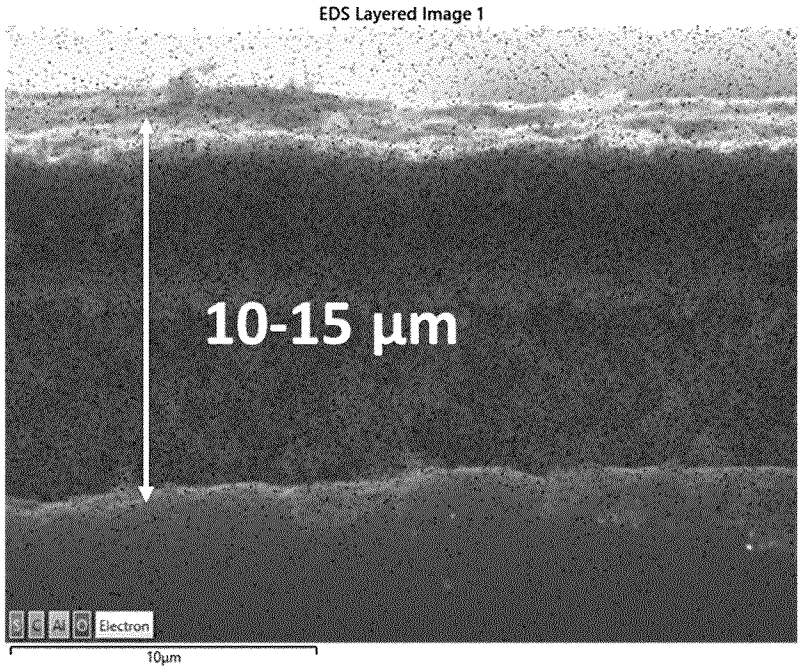

EDS Layered Image 1
10-15 µm
S C Al O Electron
10µm

Figure 6

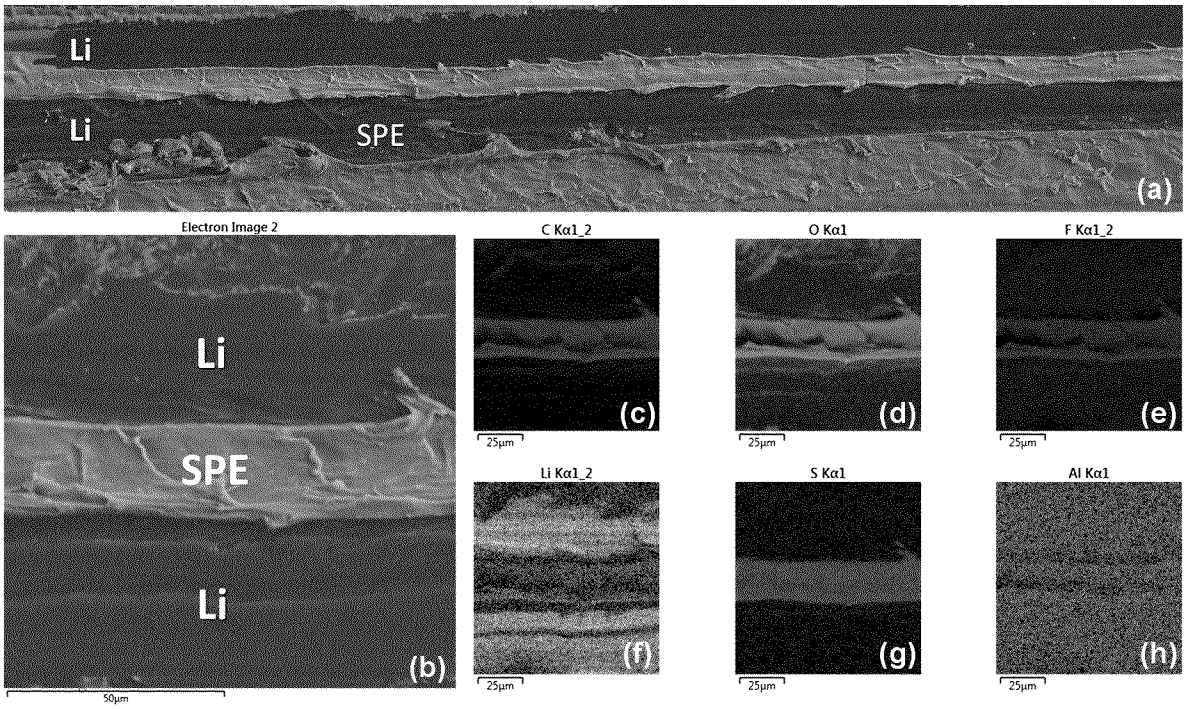
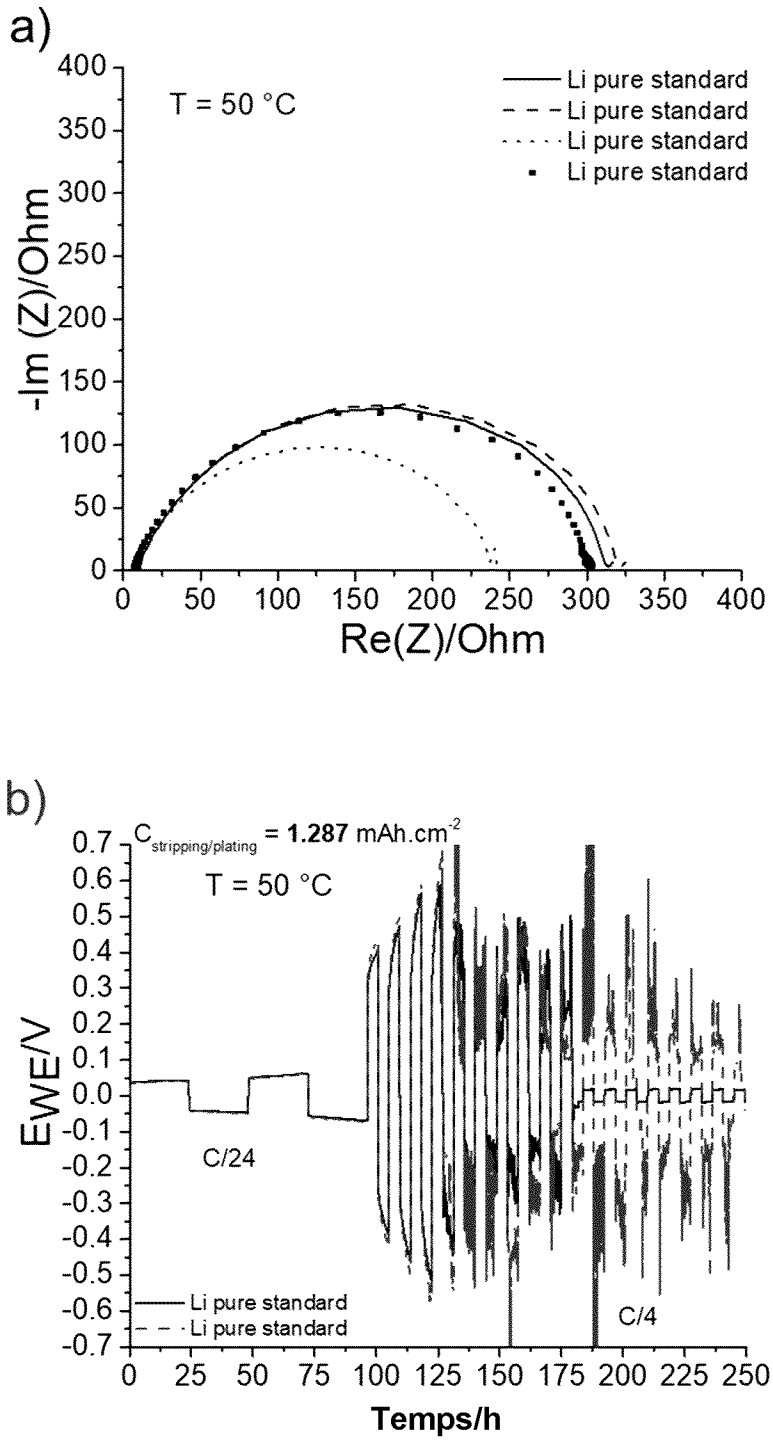

Li
Li
SPE
(a)
Electron Image 2
Li
SPE
Li
(b)
50µm
C Kα1_2
(c)
25µm
O Kα1
(d)
25µm
F Kα1_2
(e)
25µm
Li Kα1_2
(f)
25µm
S Kα1
(g)
25µm
Al Kα1
(h)
25µm

Figure 7



Figures 8(a) et (b)

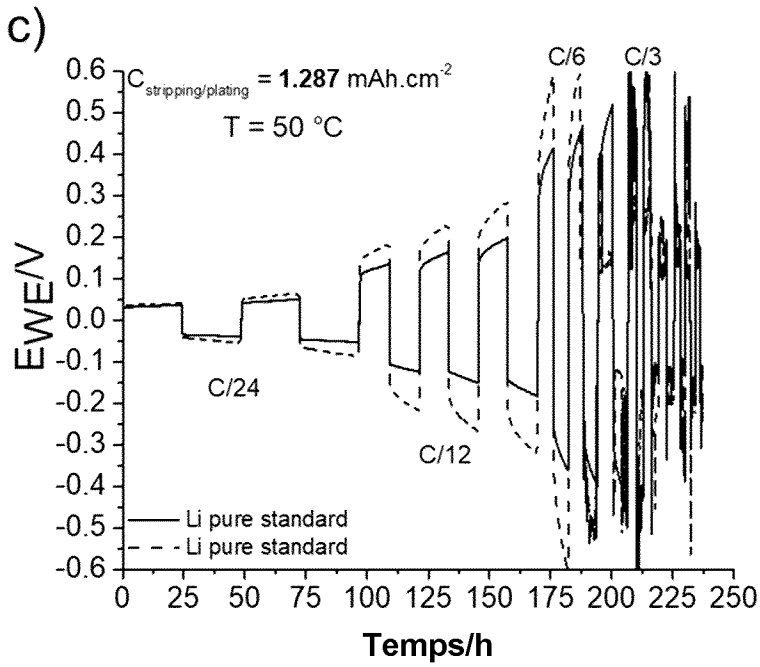


Figure 8(c)

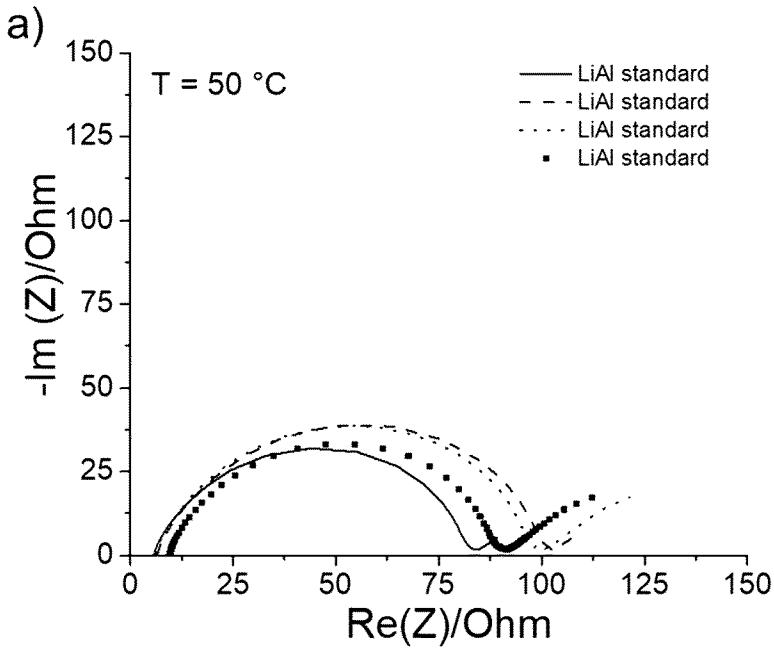
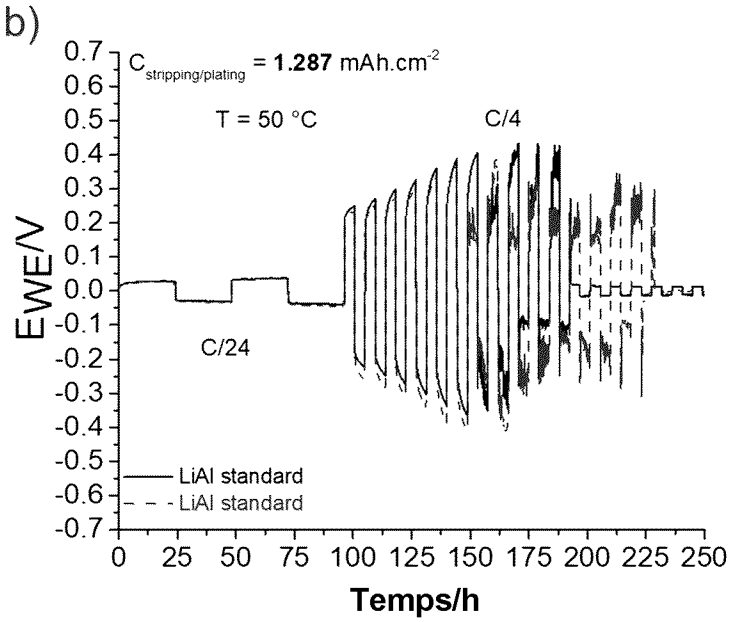
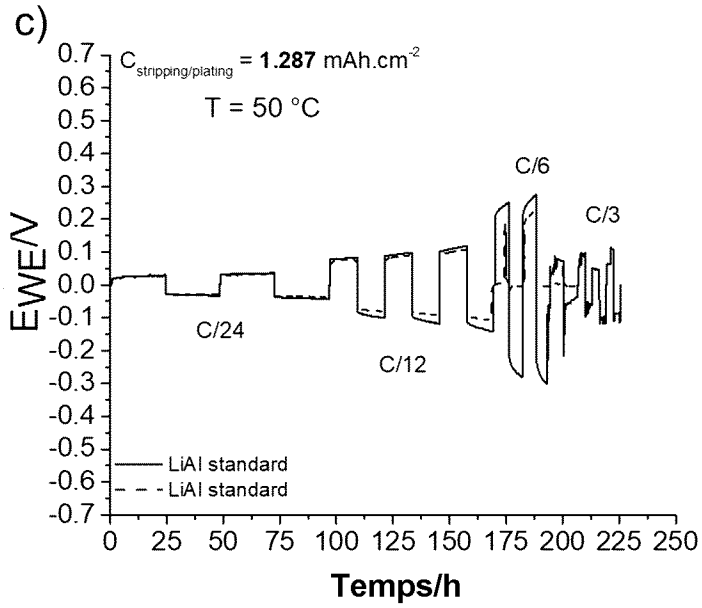
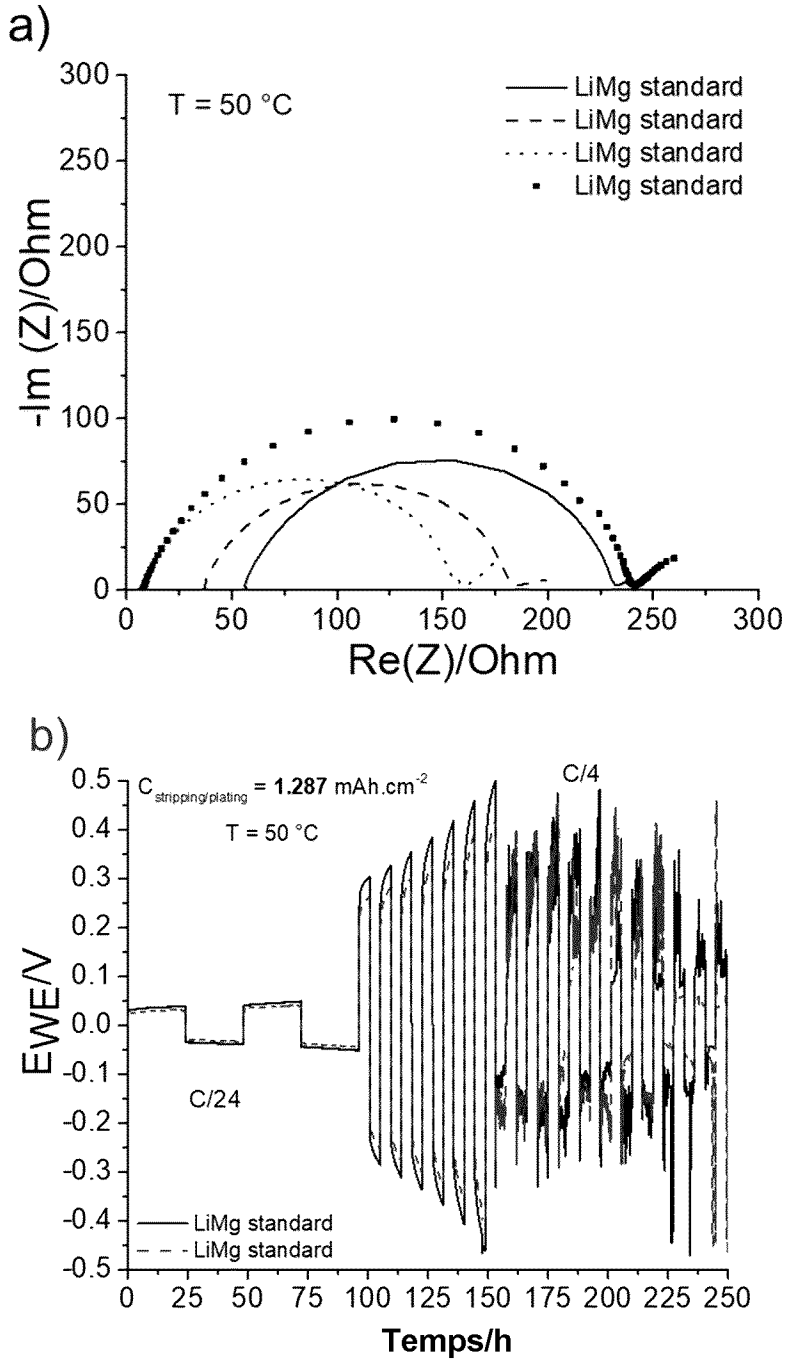


Figure 9(a)





Figures 9(b) et (c)



Figures 10(a) et (b)

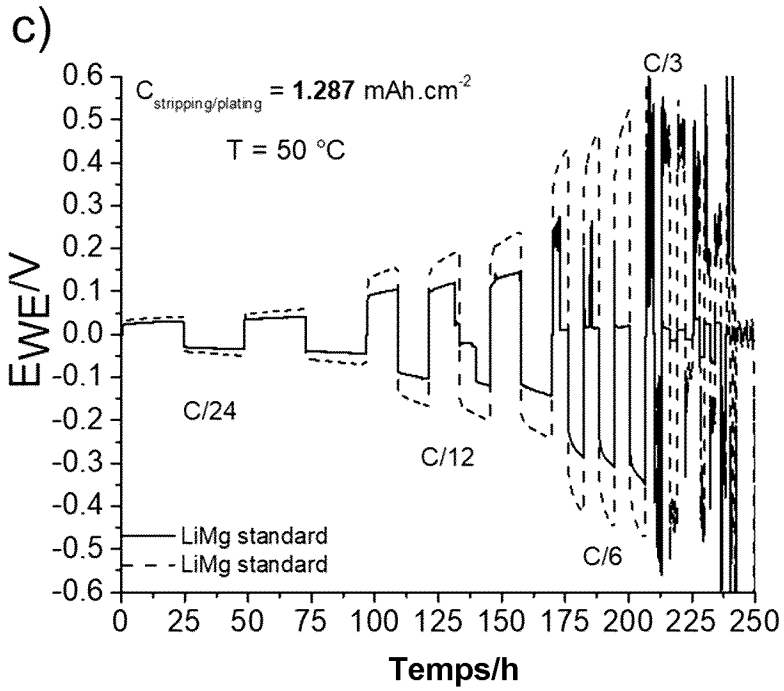

c)
$C_{stripping/plating}$ = 1.287 mAh.cm^{-2}
T = 50 °C
C/3
C/24
C/12
C/6
LiMg standard
LiMg standard
E_{WE}/V
Temps/h
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
0 25 50 75 100 125 150 175 200 225 250

Figure 10(c)

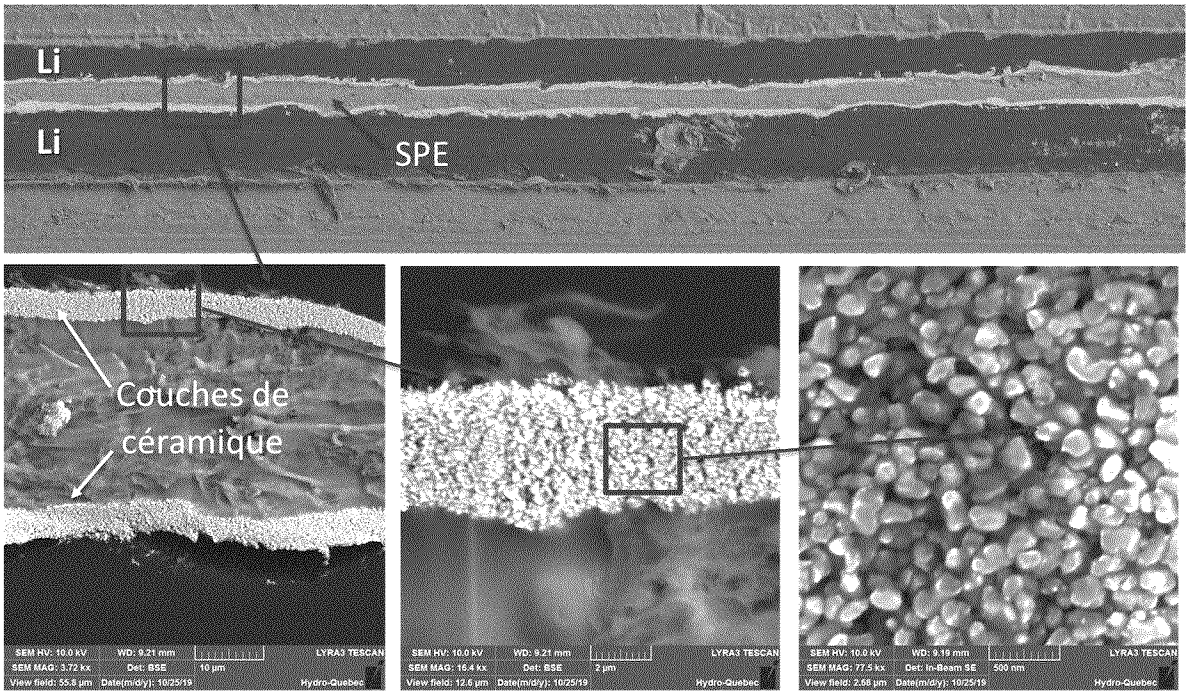

Li
Li
SPE
Couches de céramique
SEM HV: 10.0 kV WD: 9.21 mm LYRA3 TESCAN
SEM MAG: 3.72 kx Det: BSE 10 µm
View field: 55.8 µm Date(m/d/y): 10/25/19 Hydro-Quebec
SEM HV: 10.0 kV WD: 9.21 mm LYRA3 TESCAN
SEM MAG: 16.4 kx Det: BSE 2 µm
View field: 12.6 µm Date(m/d/y): 10/25/19 Hydro-Quebec
SEM HV: 10.0 kV WD: 9.19 mm LYRA3 TESCAN
SEM MAG: 77.5 kx Det: In-Beam SE 500 nm
View field: 2.58 µm Date(m/d/y): 10/25/19 Hydro-Quebec

Figure 11

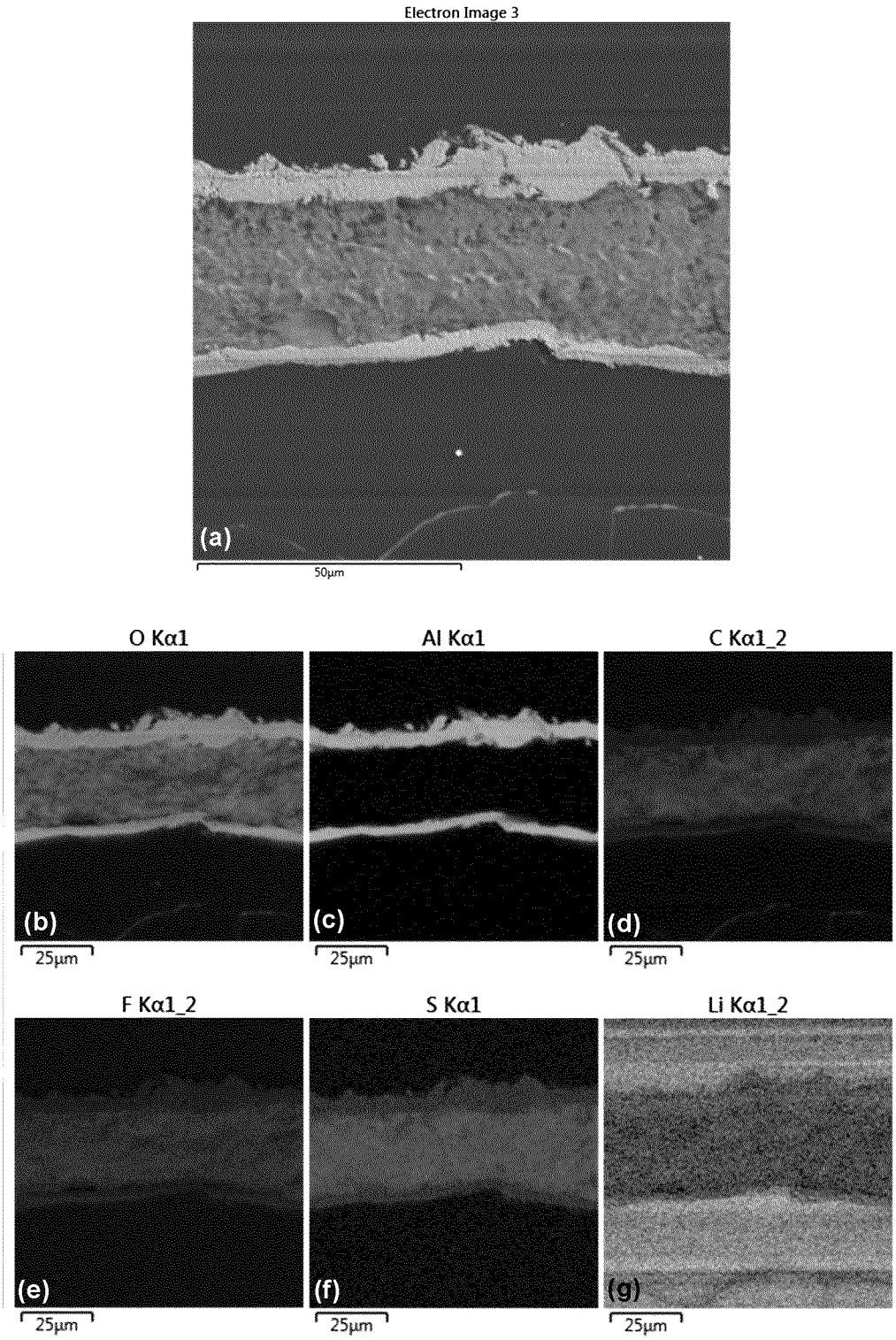

Electron Image 3
(a)
50µm
O Kα1
Al Kα1
C Kα1_2
(b)
(c)
(d)
25µm
25µm
25µm
F Kα1_2
S Kα1
Li Kα1_2
(e)
(f)
(g)
25µm
25µm
25µm

Figure 12

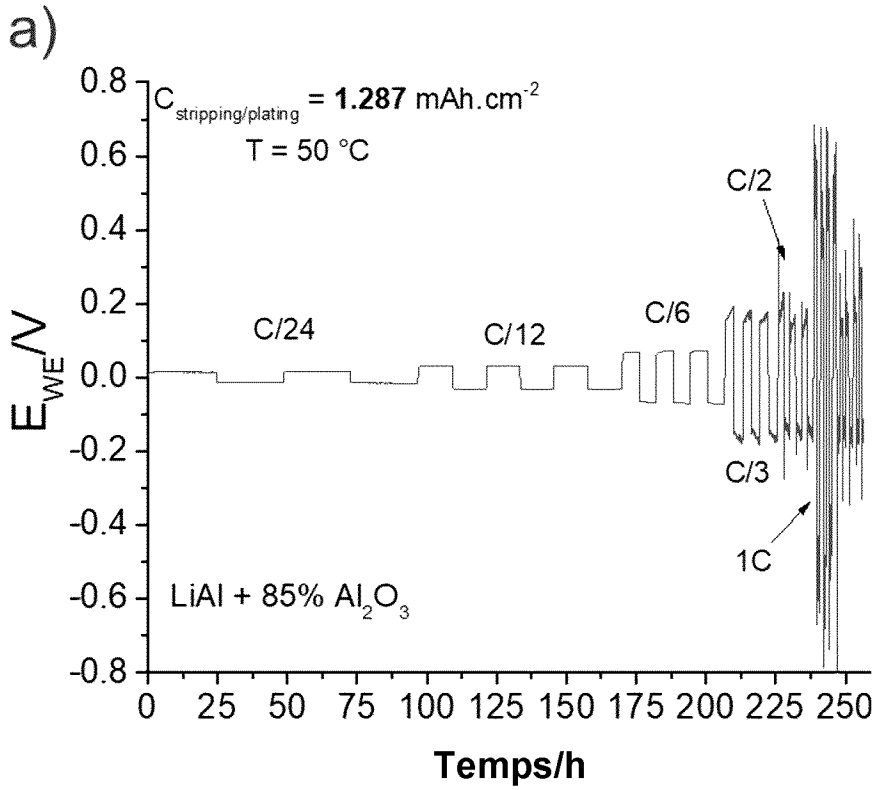
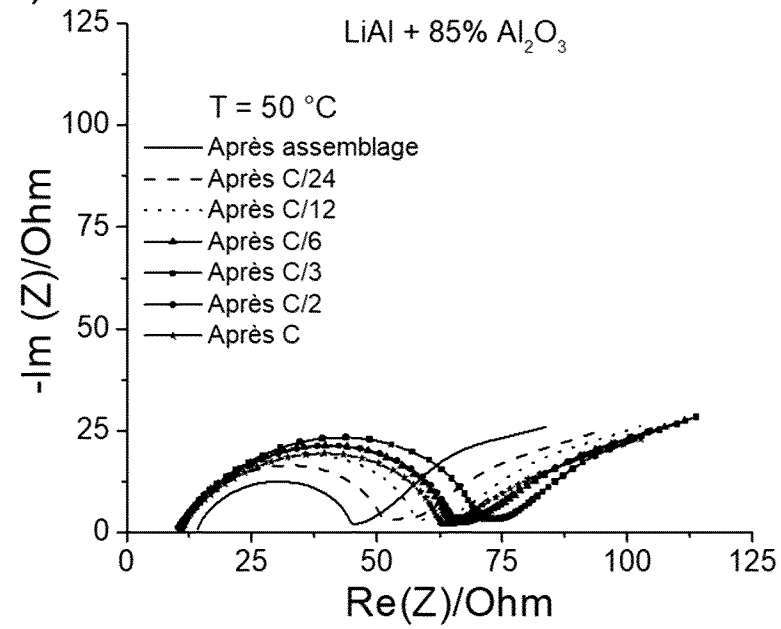
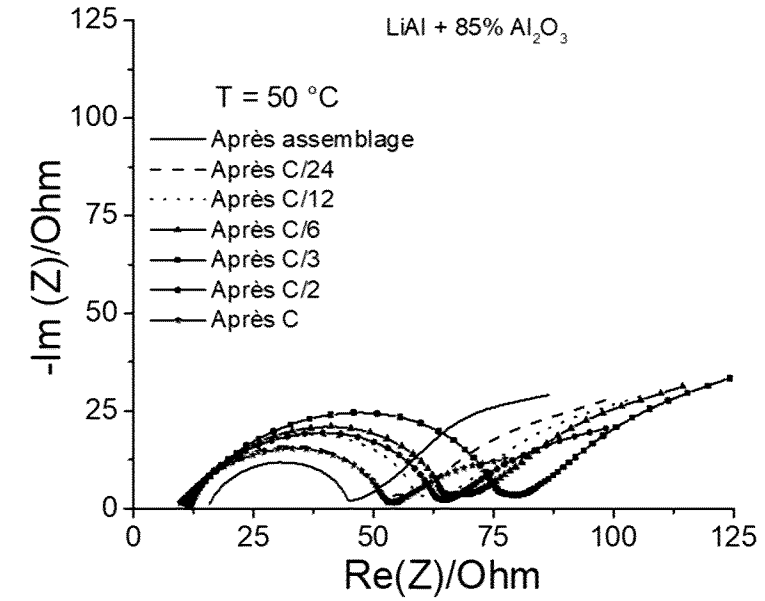

a)
$C_{stripping/plating}$ = 1.287 mAh.cm^{-2}
T = 50 °C
C/24
C/12
C/6
C/2
C/3
1C
LiAl + 85% Al_2O_3
E_{WE}/V
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250
Temps/h

Figure 13(a)

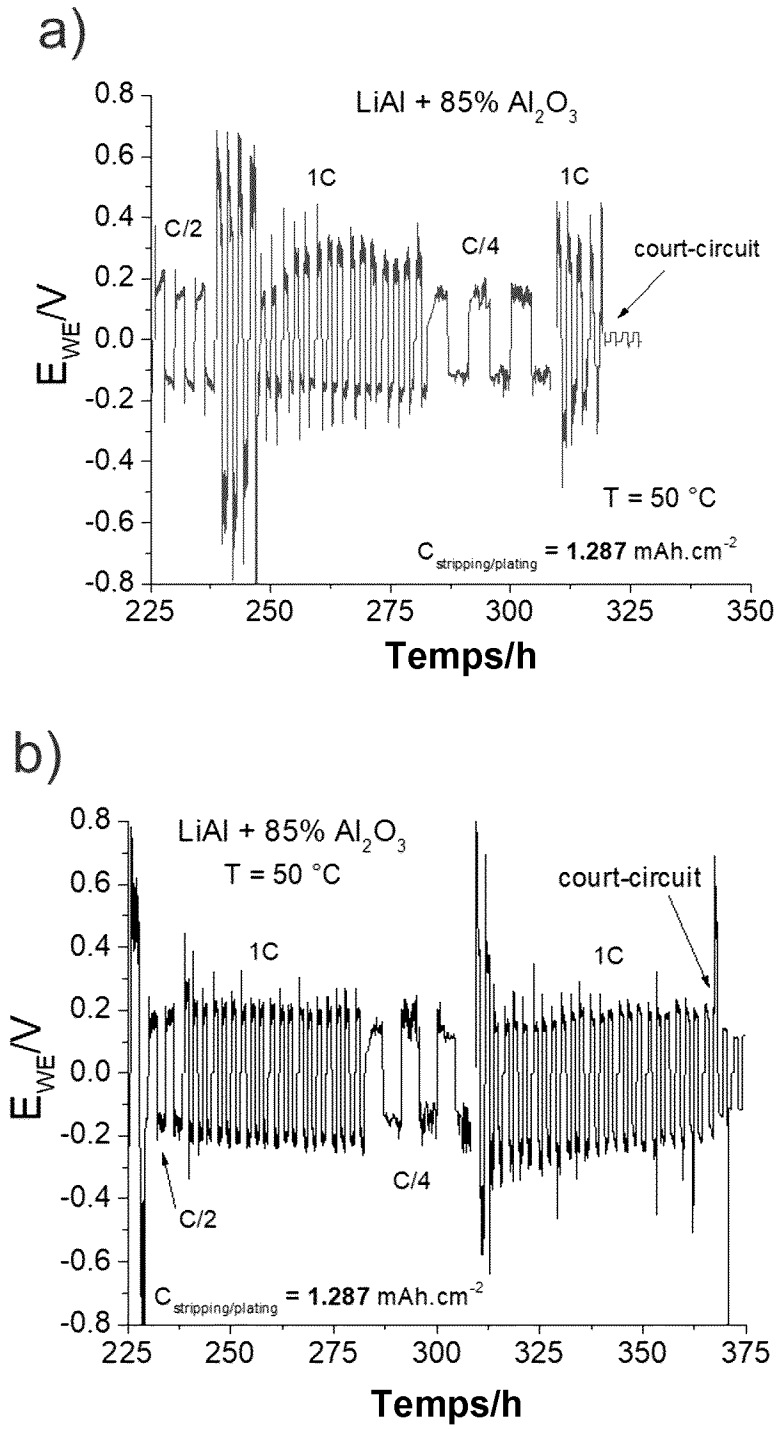
b)



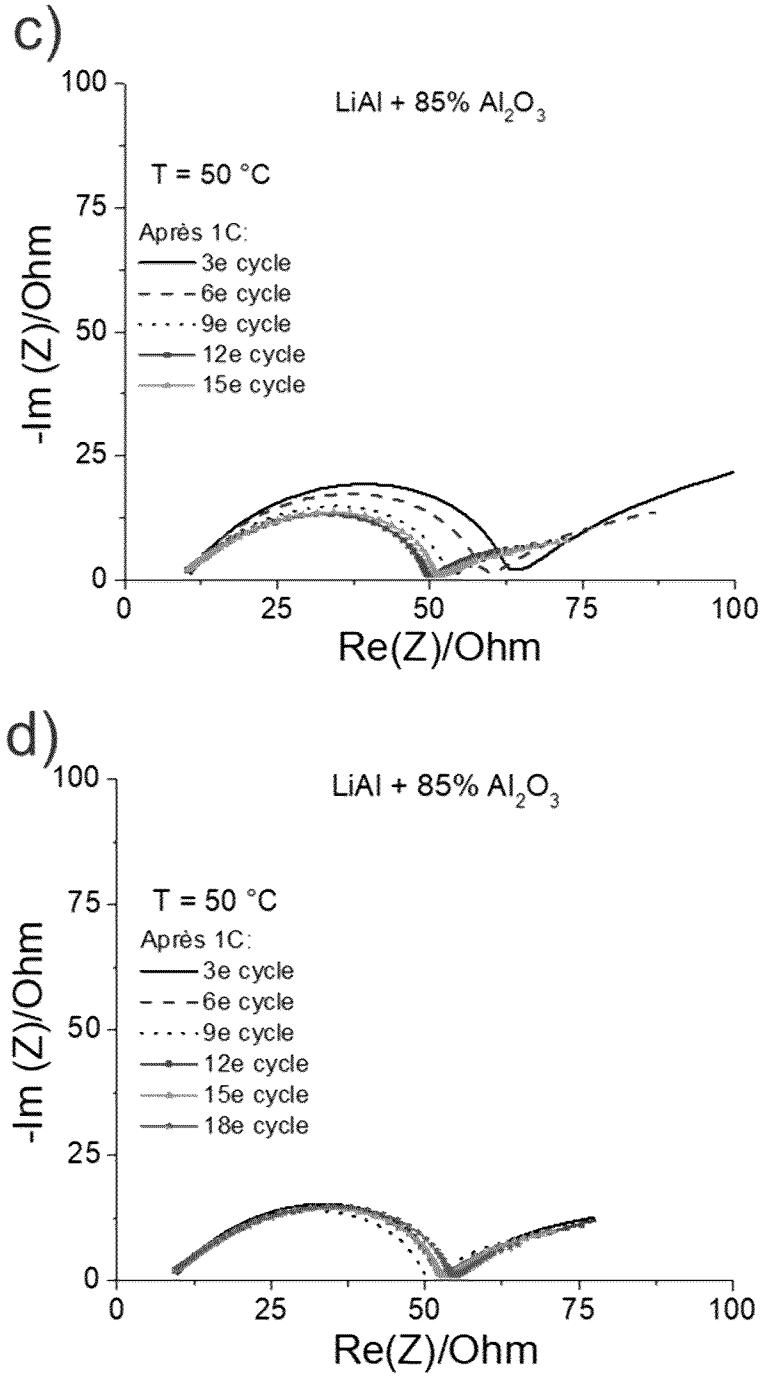
c)



Figures 13(b) et (c)



Figures 14(a) et (b)



Figures 14(c) et (d)

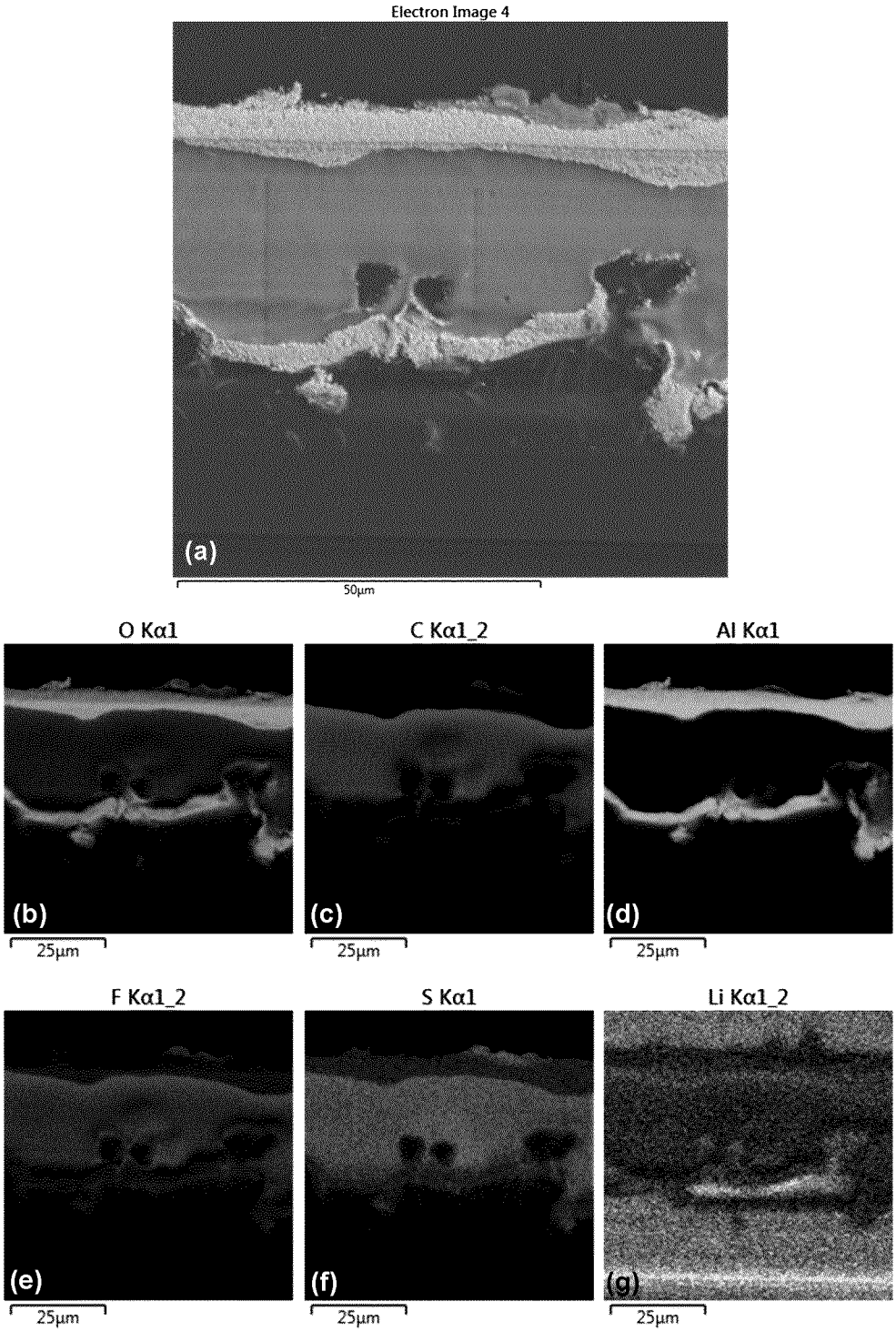
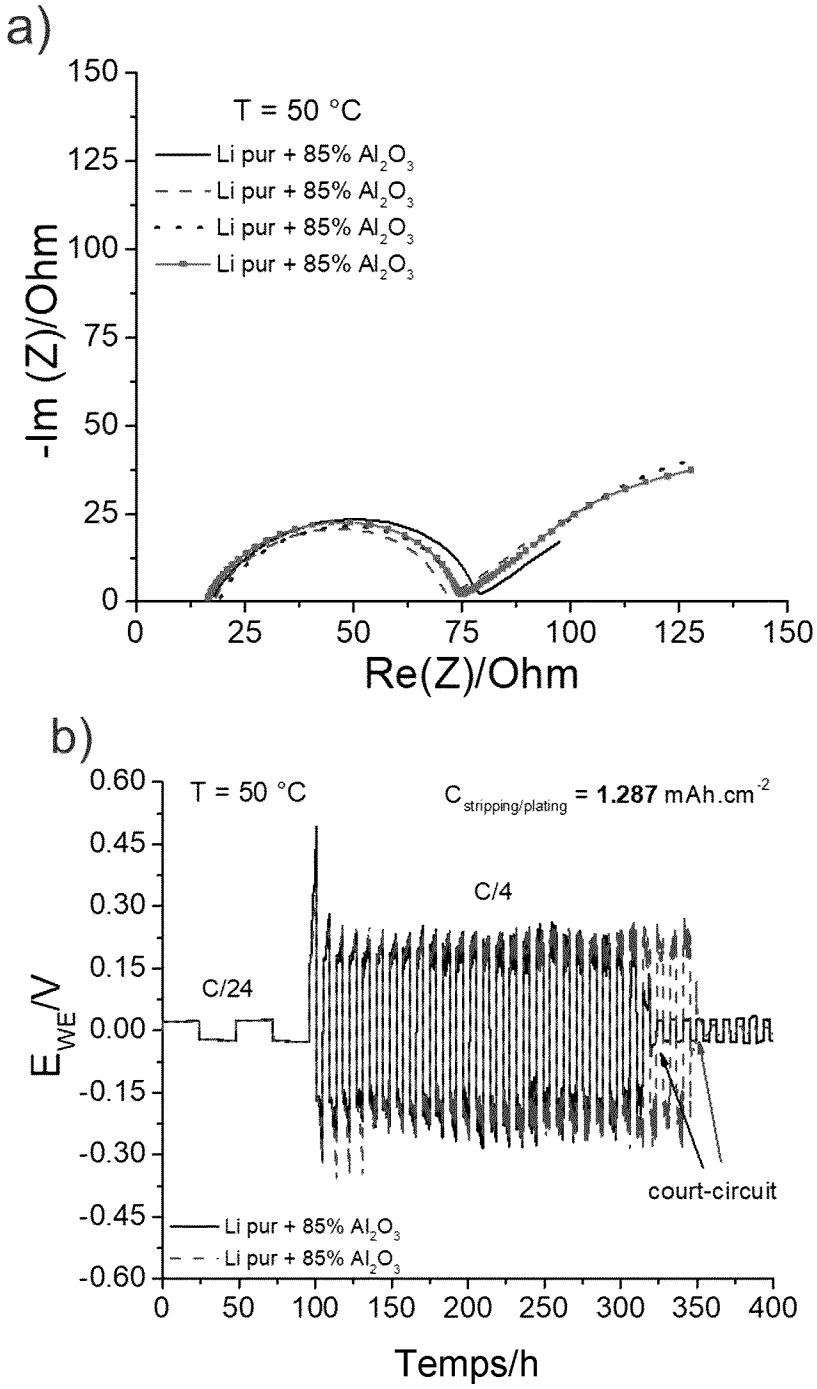

Electron Image 4
(a)
50µm
O Kα1
C Kα1_2
Al Kα1
(b)
(c)
(d)
25µm
25µm
25µm
F Kα1_2
S Kα1
Li Kα1_2
(e)
(f)
(g)
25µm
25µm
25µm

Figure 15



Figures 16(a) et (b)

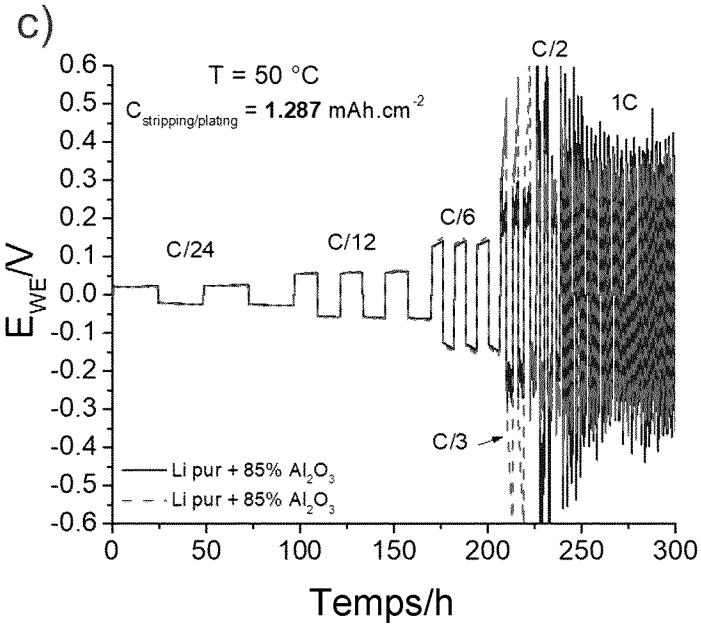


Figure 16(c)

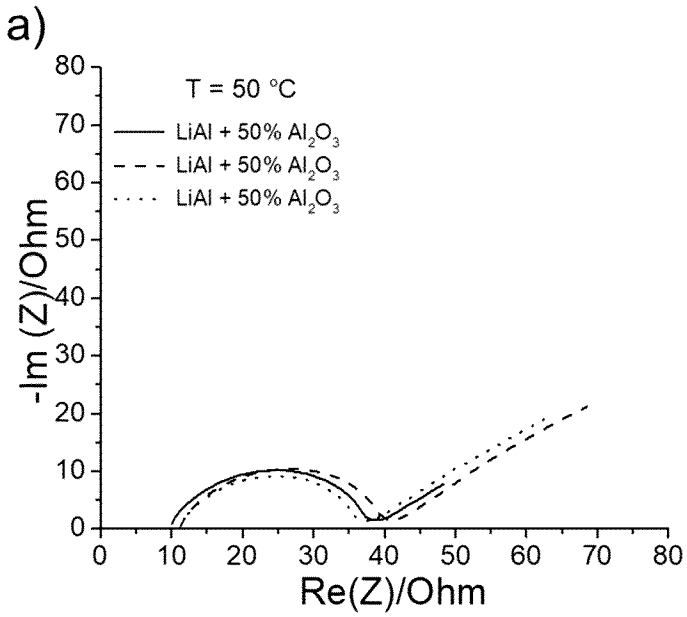
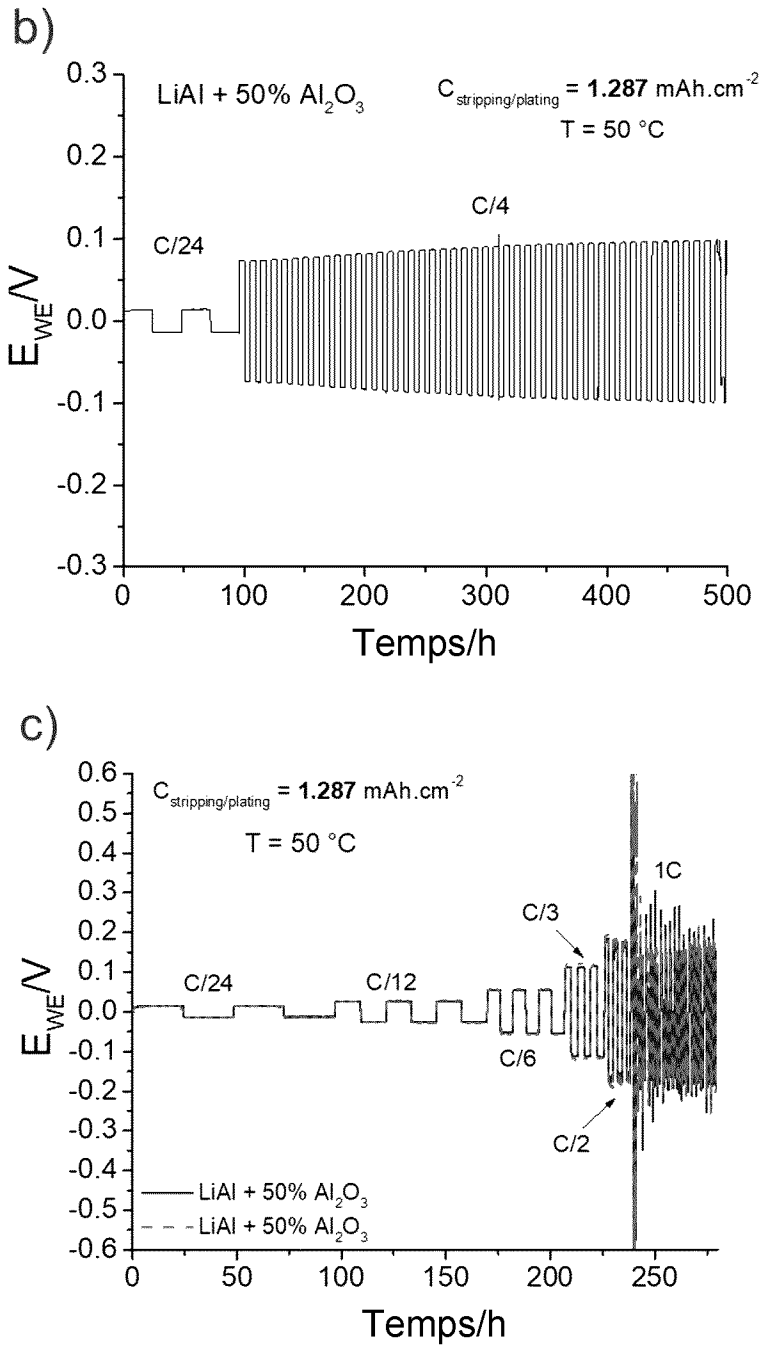
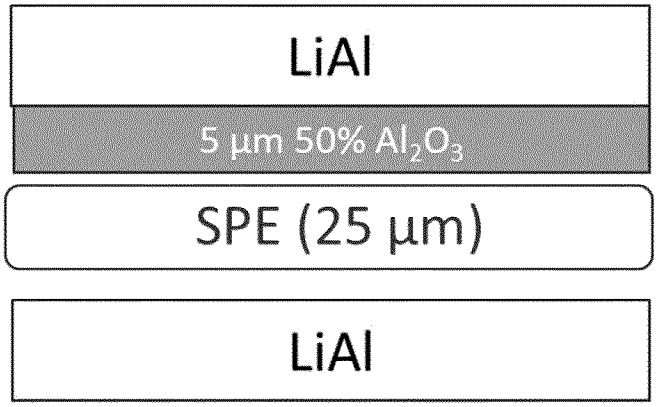


Figure 17(a)

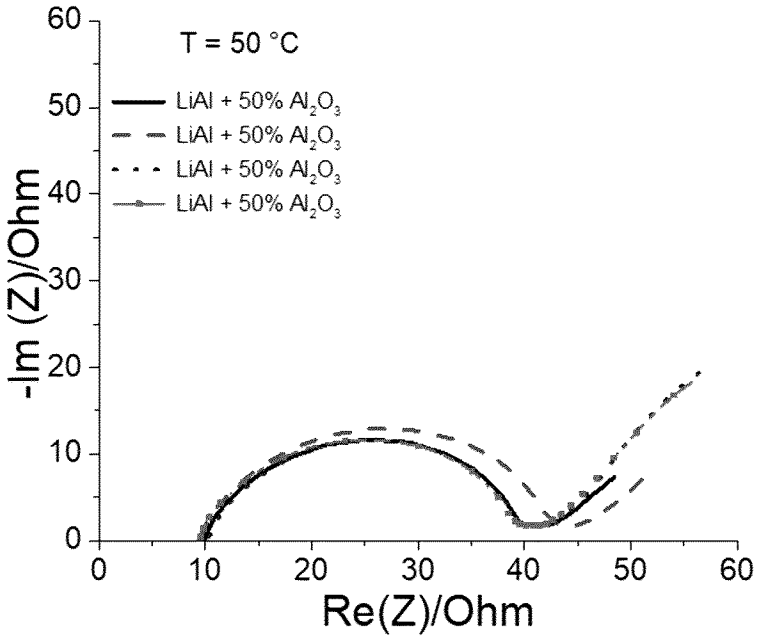


Figures 17(b) et (c)

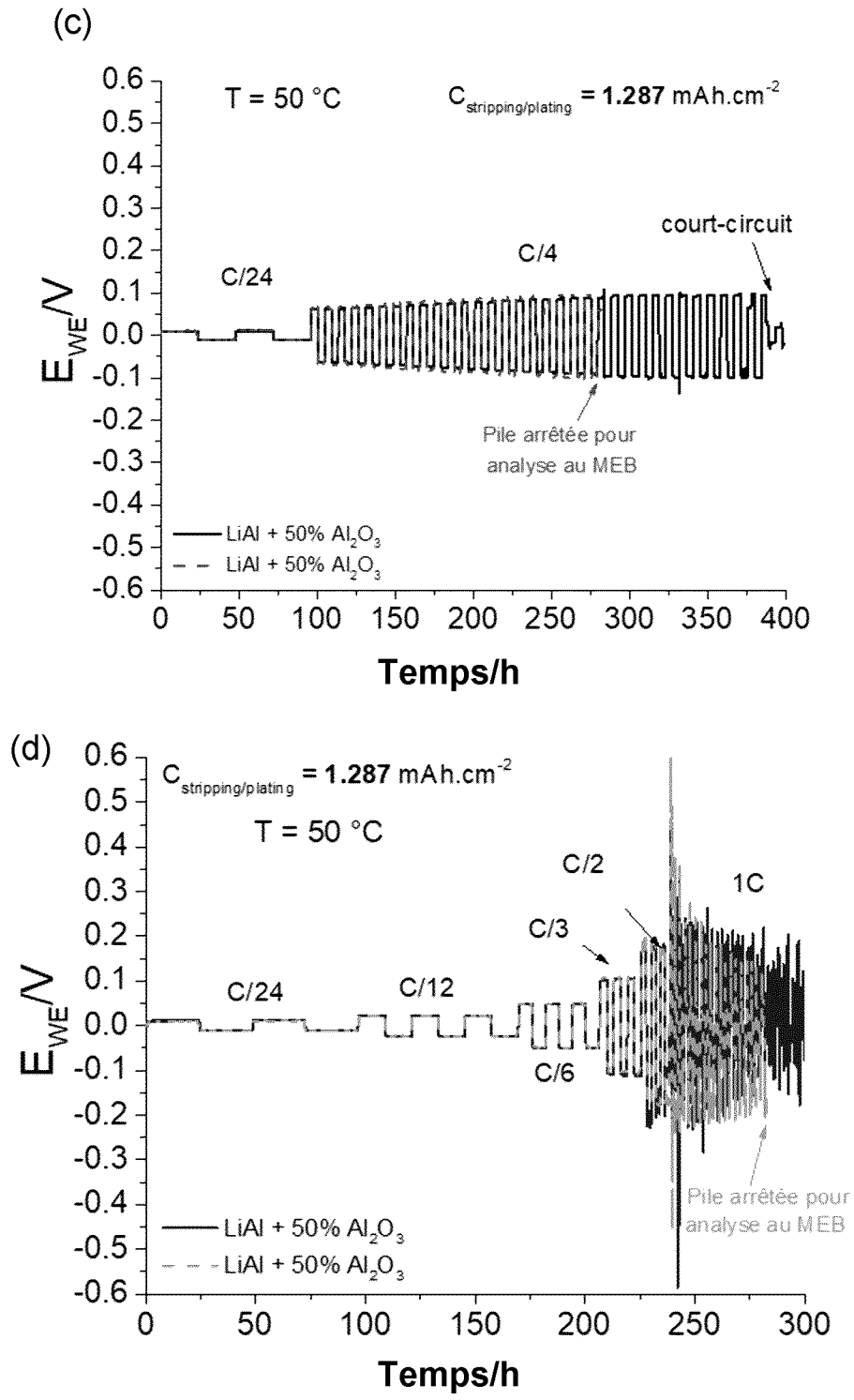
(a)



(b)



Figures 18(a) et (b)



Figures 18(c) et (d)

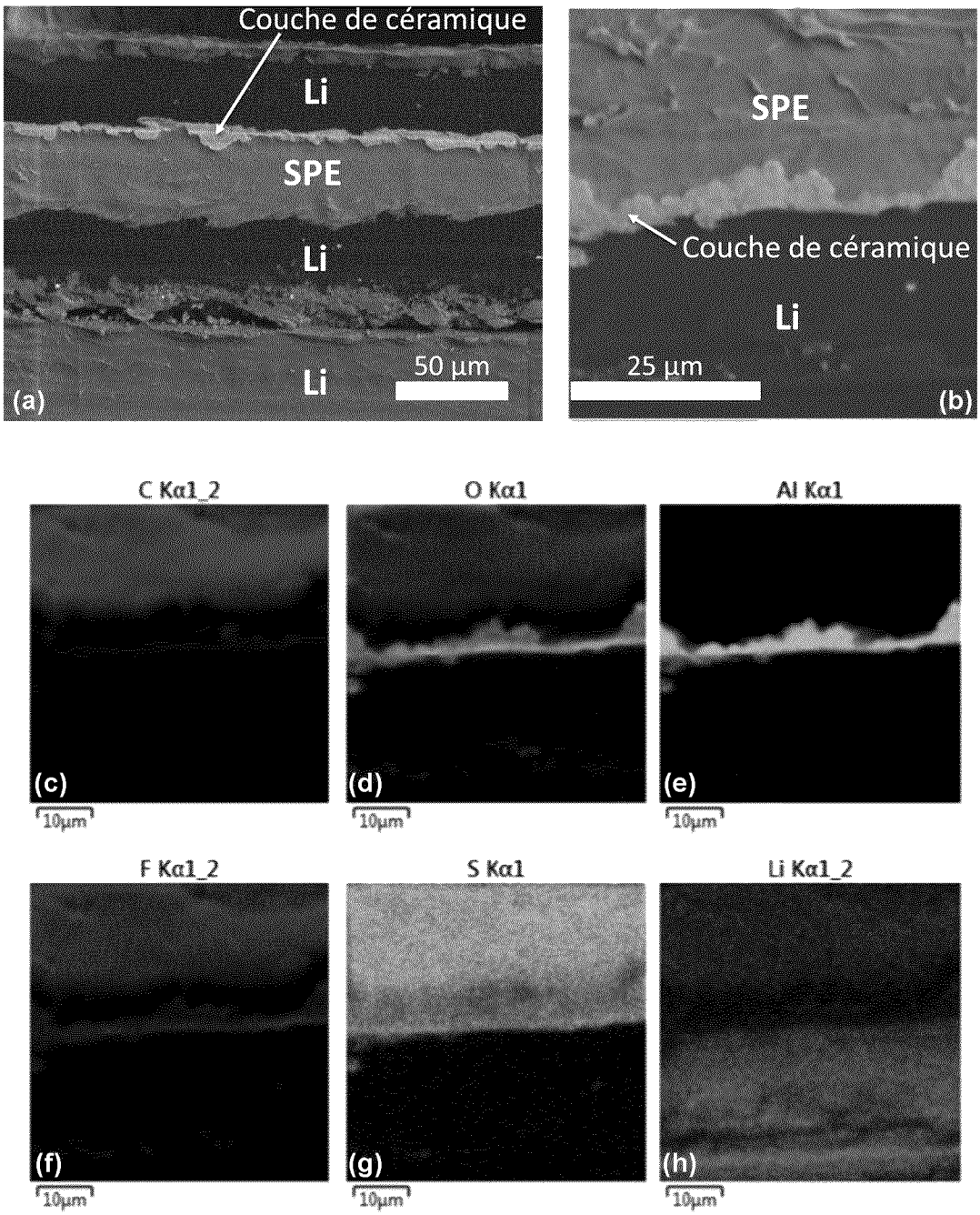

Couche de céramique
Li
SPE
Li
Li
50 µm
(a)
SPE
Couche de céramique
Li
25 µm
(b)
C Kα1_2
O Kα1
Al Kα1
(c)
(d)
(e)
10µm
10µm
10µm
F Kα1_2
S Kα1
Li Kα1_2
(f)
(g)
(h)
10µm
10µm
10µm

Figure 19

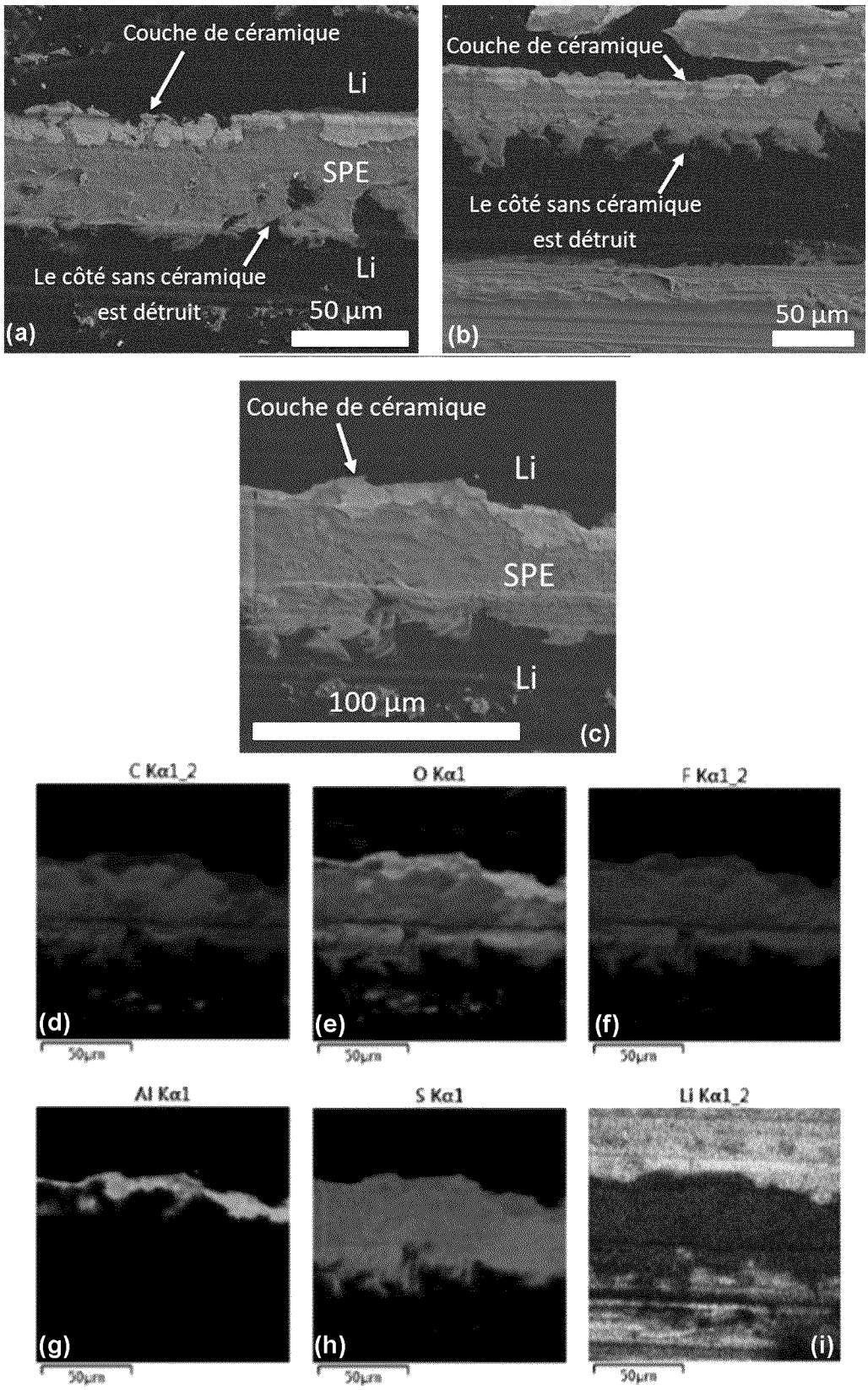

Couche de céramique
Li
SPE
Li
Le côté sans céramique
est détruit
50 µm
(a)
Couche de céramique
Le côté sans céramique
est détruit
50 µm
(b)
Couche de céramique
Li
SPE
Li
100 µm
(c)
C Kα1_2
(d)
O Kα1
(e)
F Kα1_2
(f)
Al Kα1
(g)
S Kα1
(h)
Li Kα1_2
(i)

Figure 20

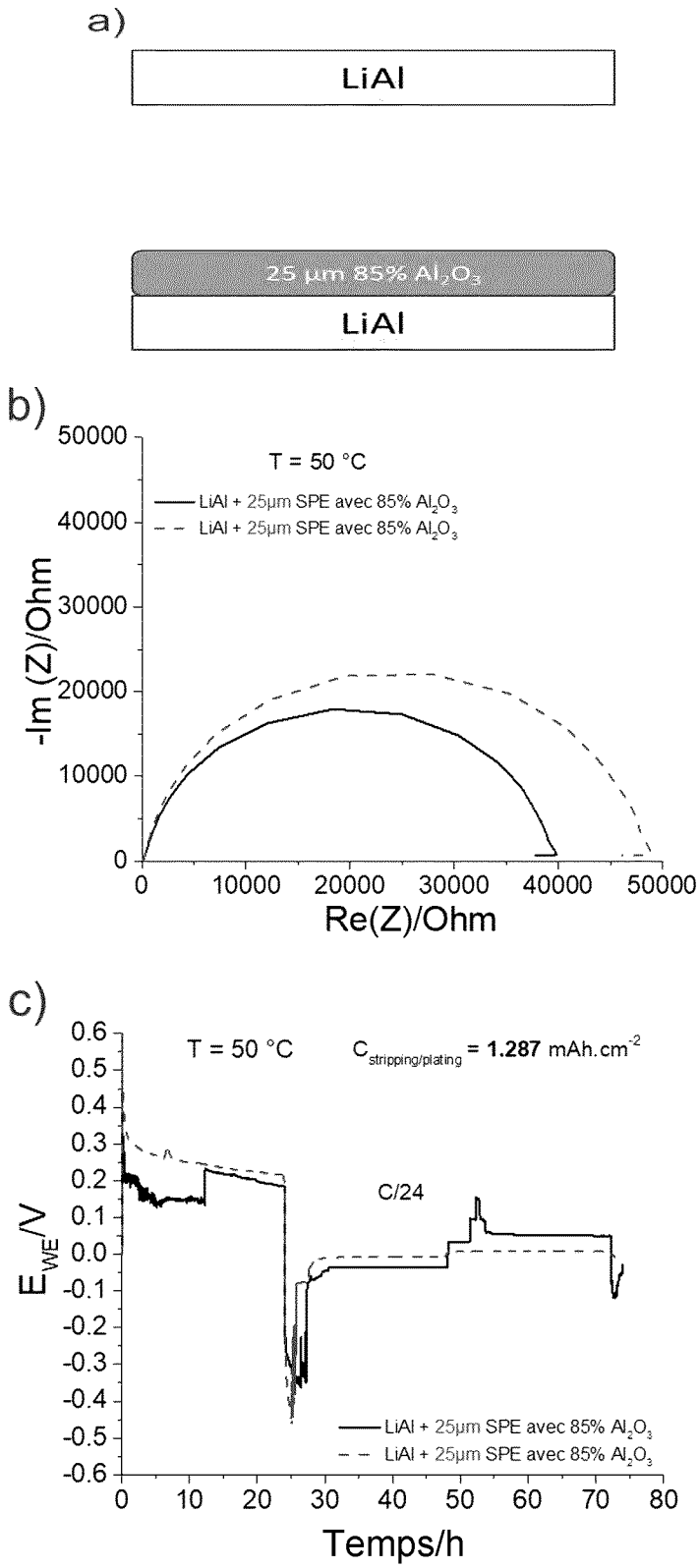
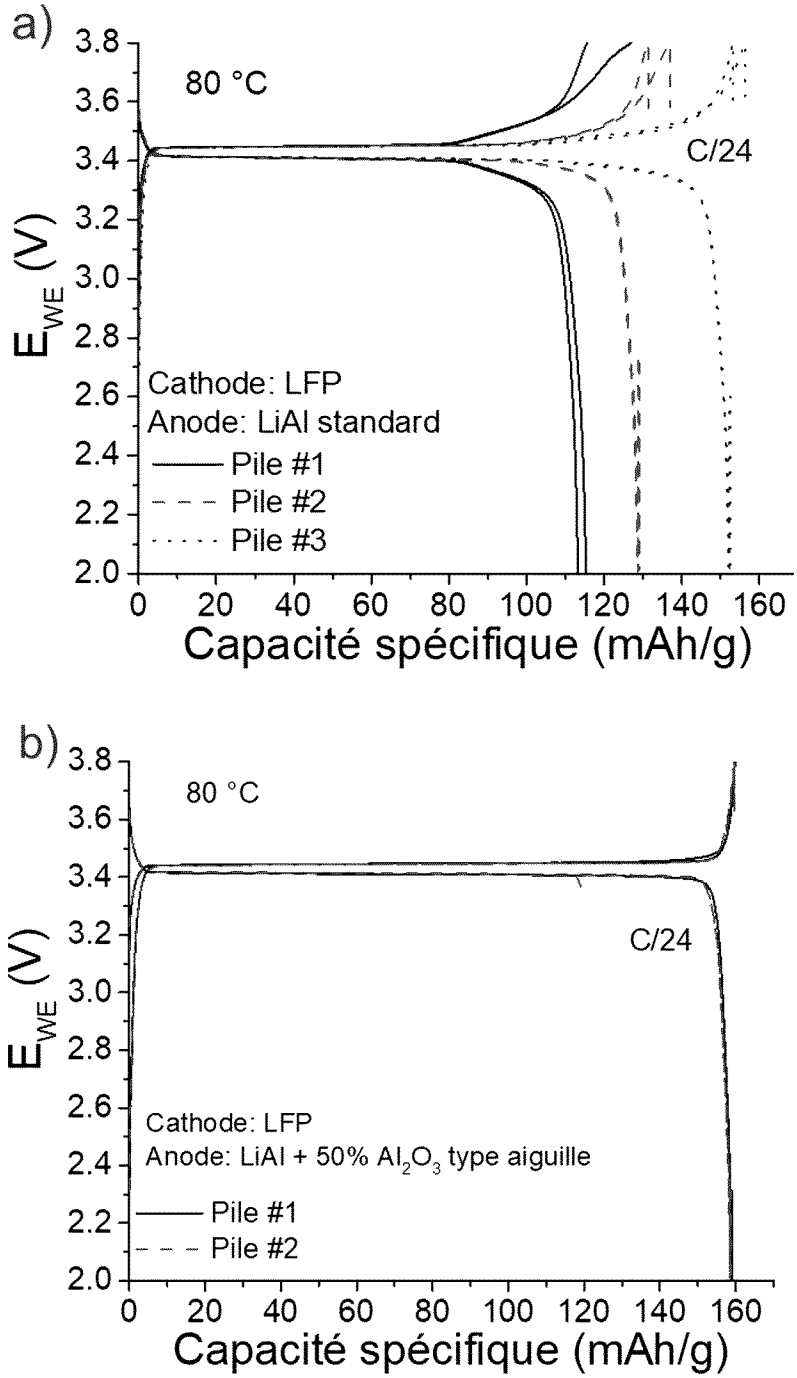

a)
LiAl
25 µm 85% Al_2O_3
LiAl
b)
T = 50 °C
LiAl + 25µm SPE avec 85% Al_2O_3
LiAl + 25µm SPE avec 85% Al_2O_3
-Im (Z)/Ohm
Re(Z)/Ohm
c)
T = 50 °C
$C_{stripping/plating}$ = 1.287 mAh.cm^{-2}
C/24
E_{WE}/V
Temps/h
LiAl + 25µm SPE avec 85% Al_2O_3
LiAl + 25µm SPE avec 85% Al_2O_3

Figure 21



Figures 22(a) et (b)

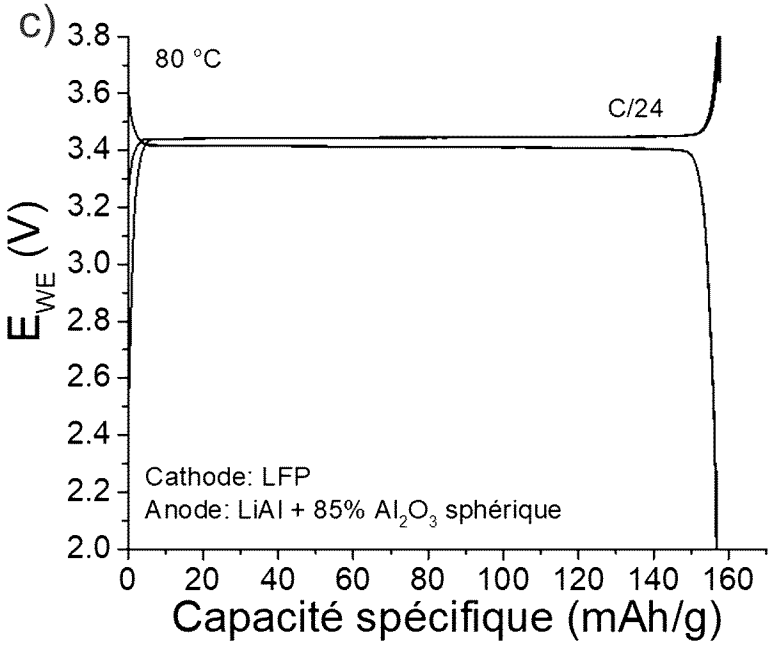


Figure 22(c)

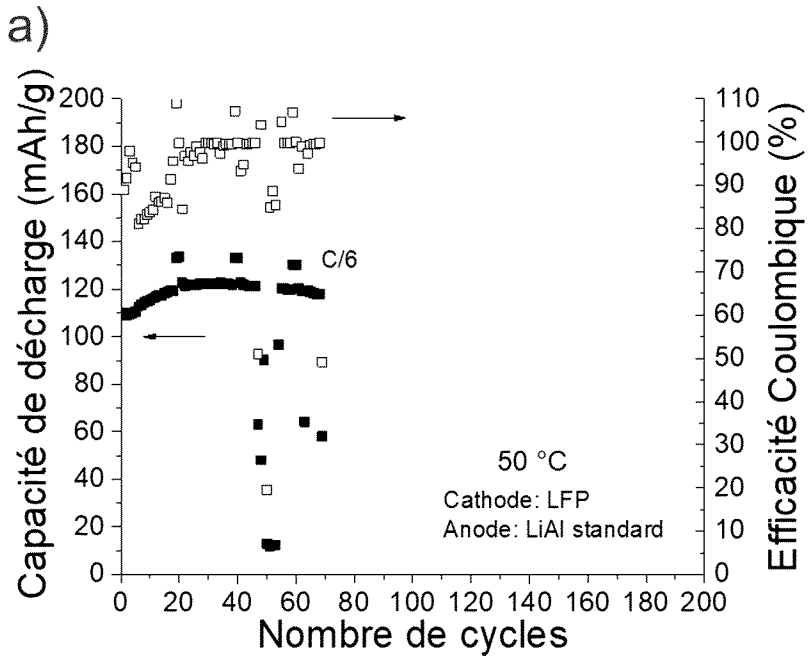
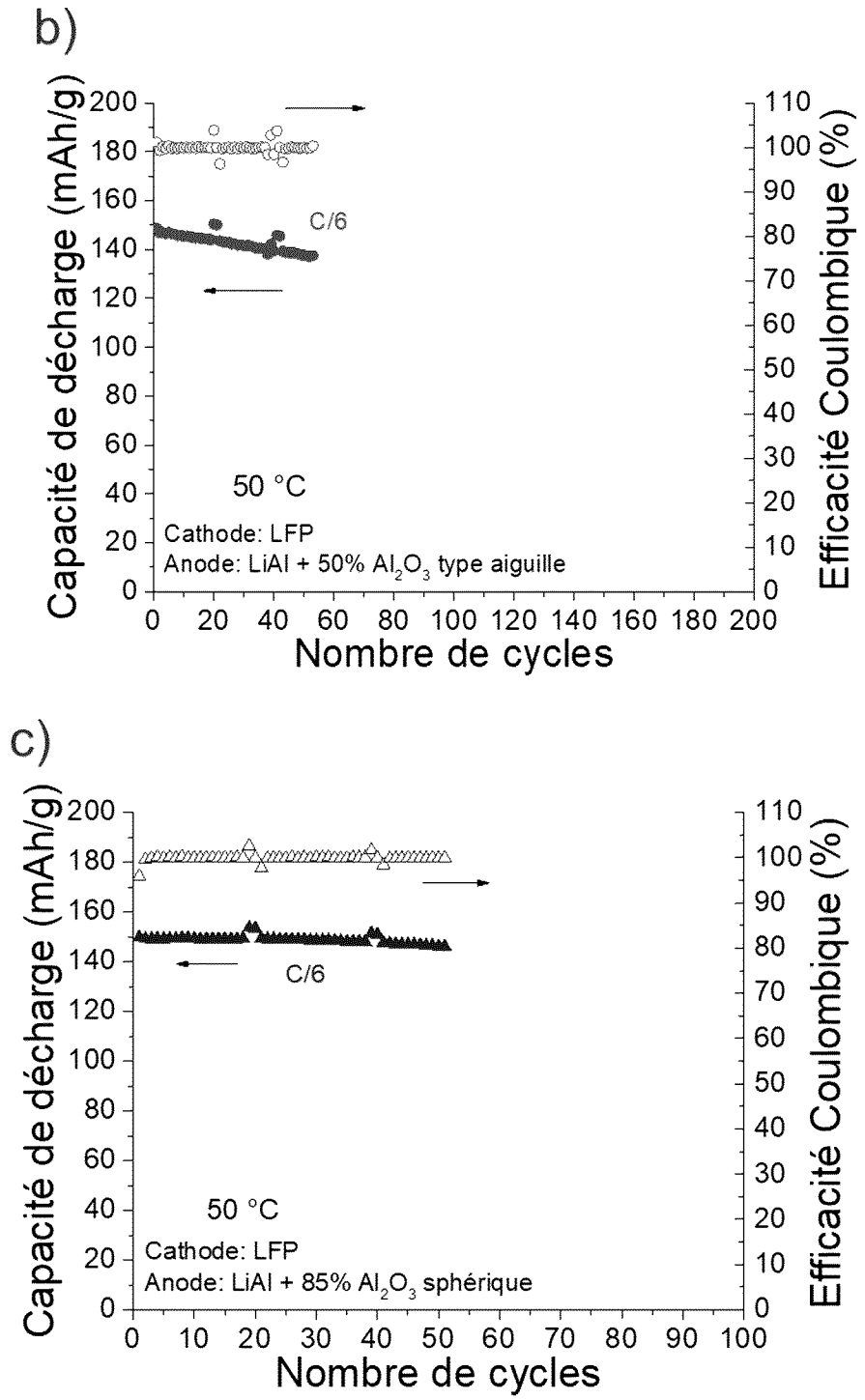


Figure 23(a)



Figures 23(b) et (c)

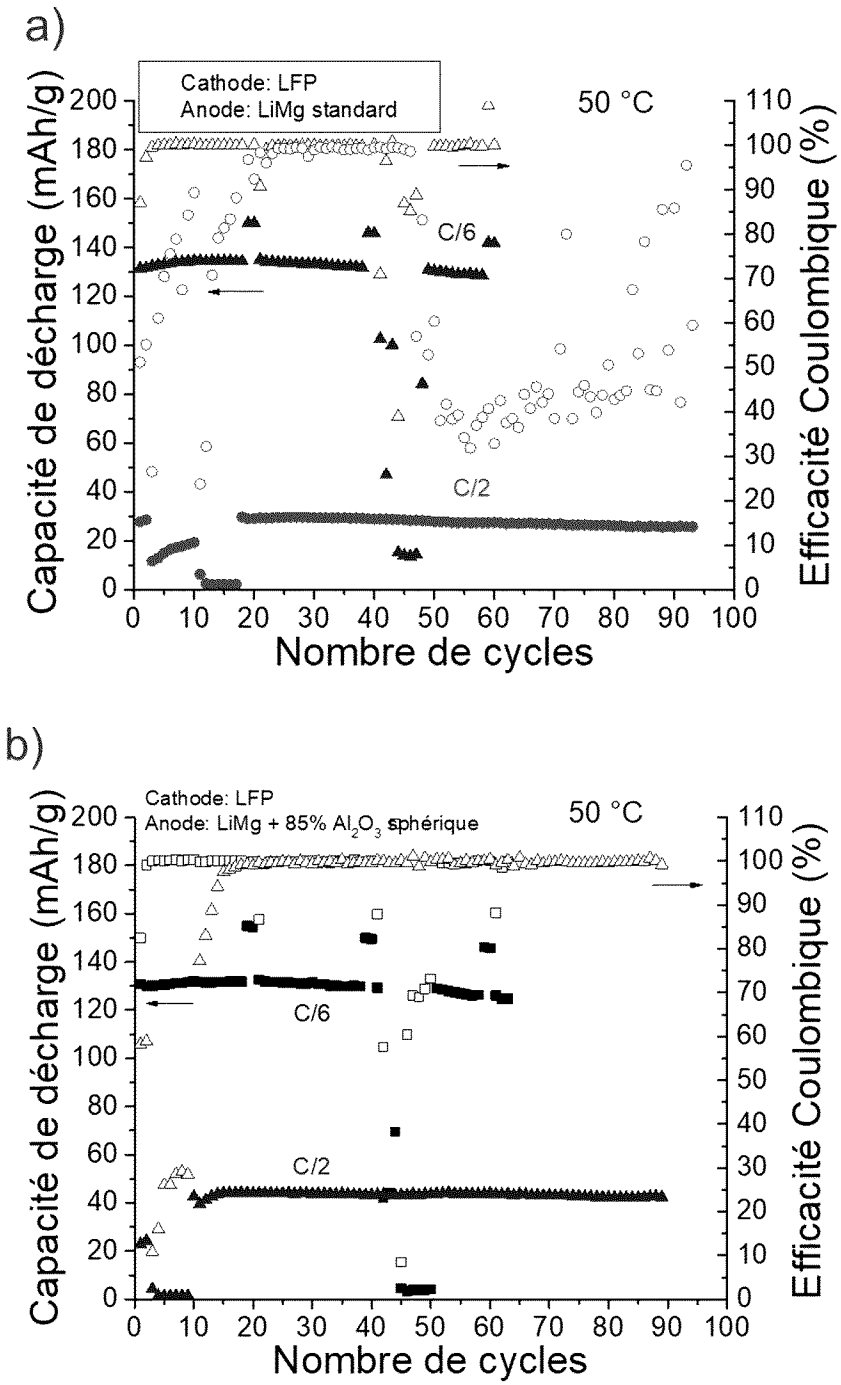

a)
Cathode: LFP
Anode: LiMg standard
50 °C
C/6
C/2
Capacité de décharge (mAh/g)
Efficacité Coulombique (%)
Nombre de cycles
b)
Cathode: LFP
Anode: LiMg + 85% Al2O3 sphérique
50 °C
C/6
C/2
Capacité de décharge (mAh/g)
Efficacité Coulombique (%)
Nombre de cycles

Figure 24

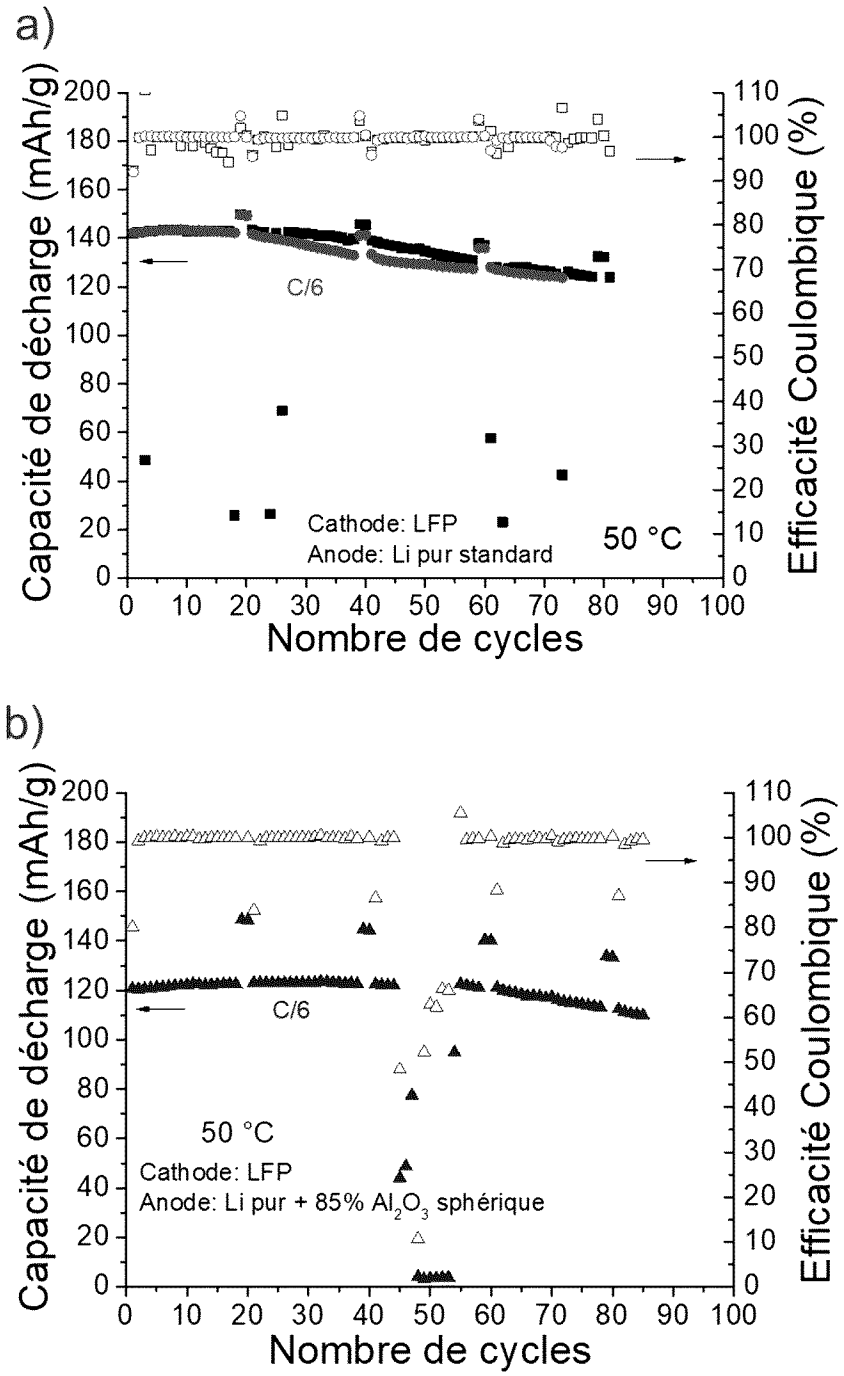

a)
Capacité de décharge (mAh/g)
Efficacité Coulombique (%)
Nombre de cycles
C/6
Cathode: LFP
Anode: Li pur standard
50 °C
b)
Capacité de décharge (mAh/g)
Efficacité Coulombique (%)
Nombre de cycles
C/6
50 °C
Cathode: LFP
Anode: Li pur + 85% Al2O3 sphérique

Figure 25

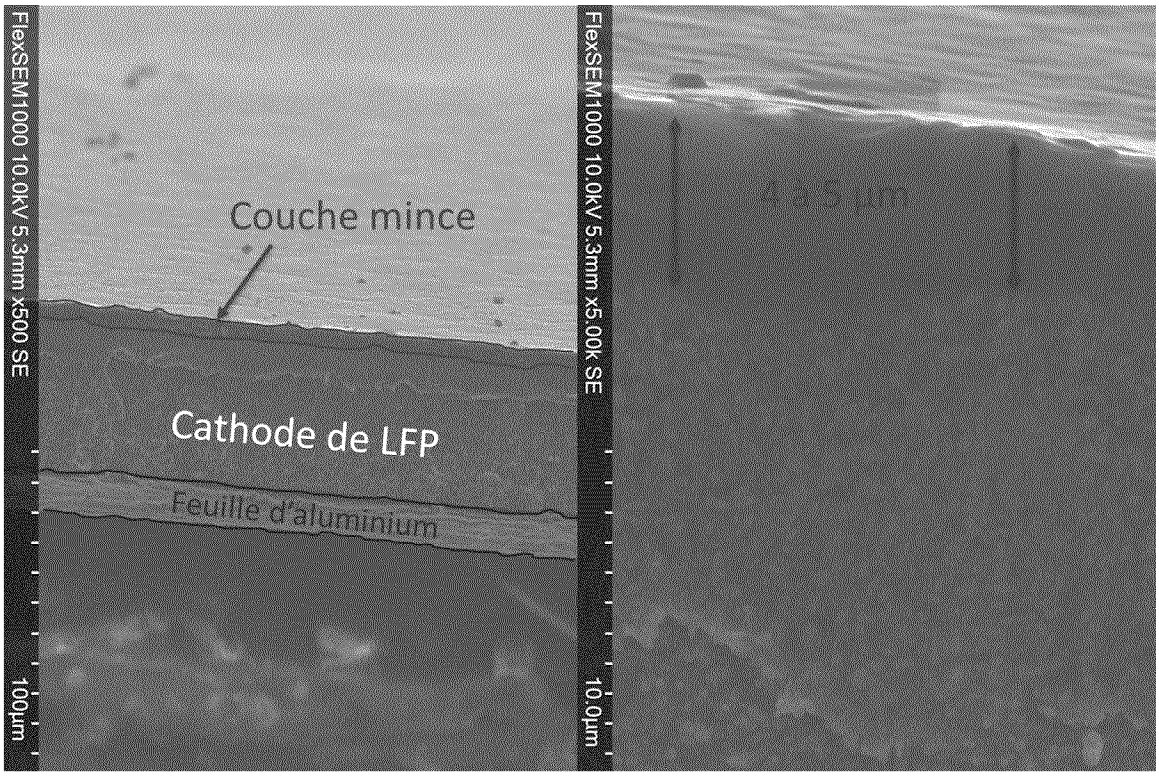

FlexSEM1000 10.0kV 5.3mm x500 SE
Couche mince
Cathode de LFP
Feuille d'aluminium
100µm
FlexSEM1000 10.0kV 5.3mm x5.00k SE
10.0µm

Figure 26

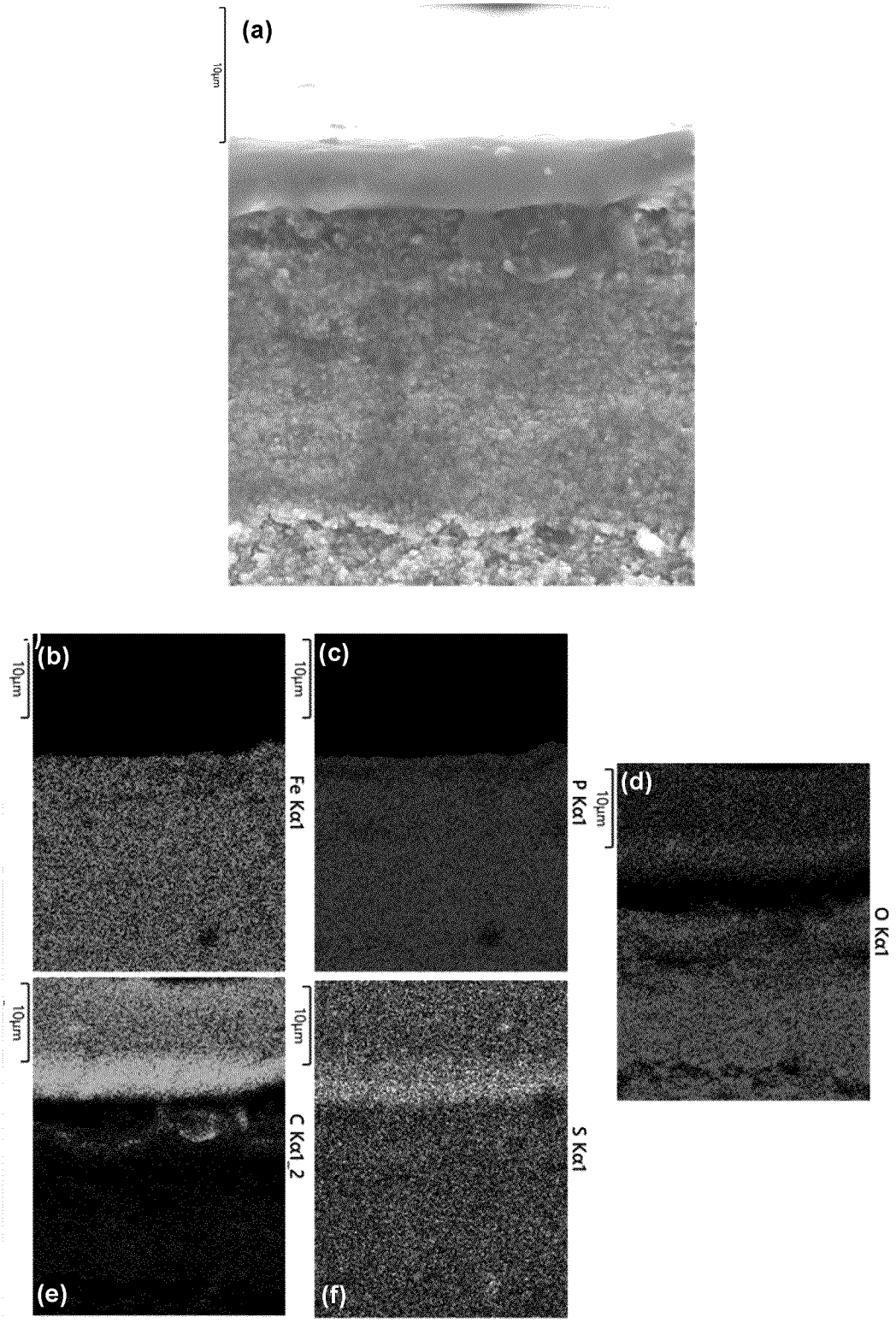

(a)
10µm
(b)
10µm
Fe Kα1
(c)
10µm
P Kα1
(d)
10µm
O Kα1
10µm
C Kα1_2
(e)
10µm
S Kα1
(f)

Figure 27

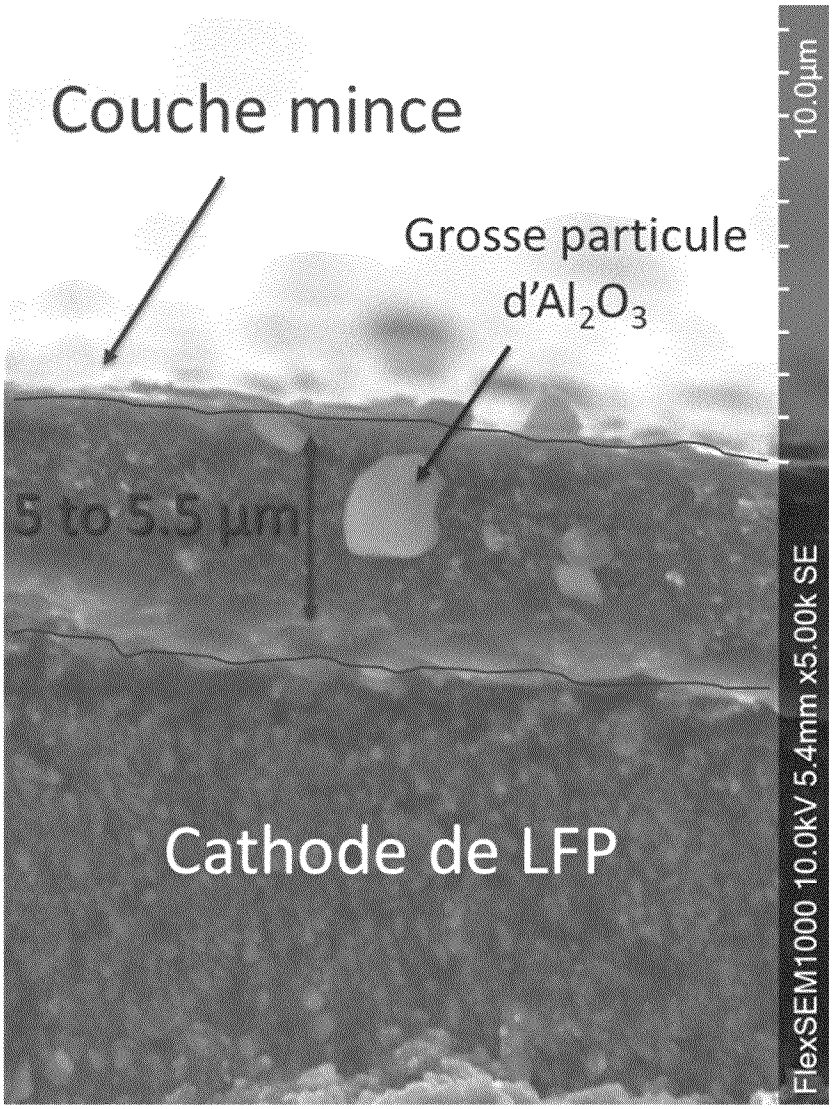

Couche mince
Grosse particule
d'Al2O3
5 to 5.5 µm
Cathode de LFP
10.0µm
FlexSEM1000 10.0kV 5.4mm x5.00k SE

Figure 28

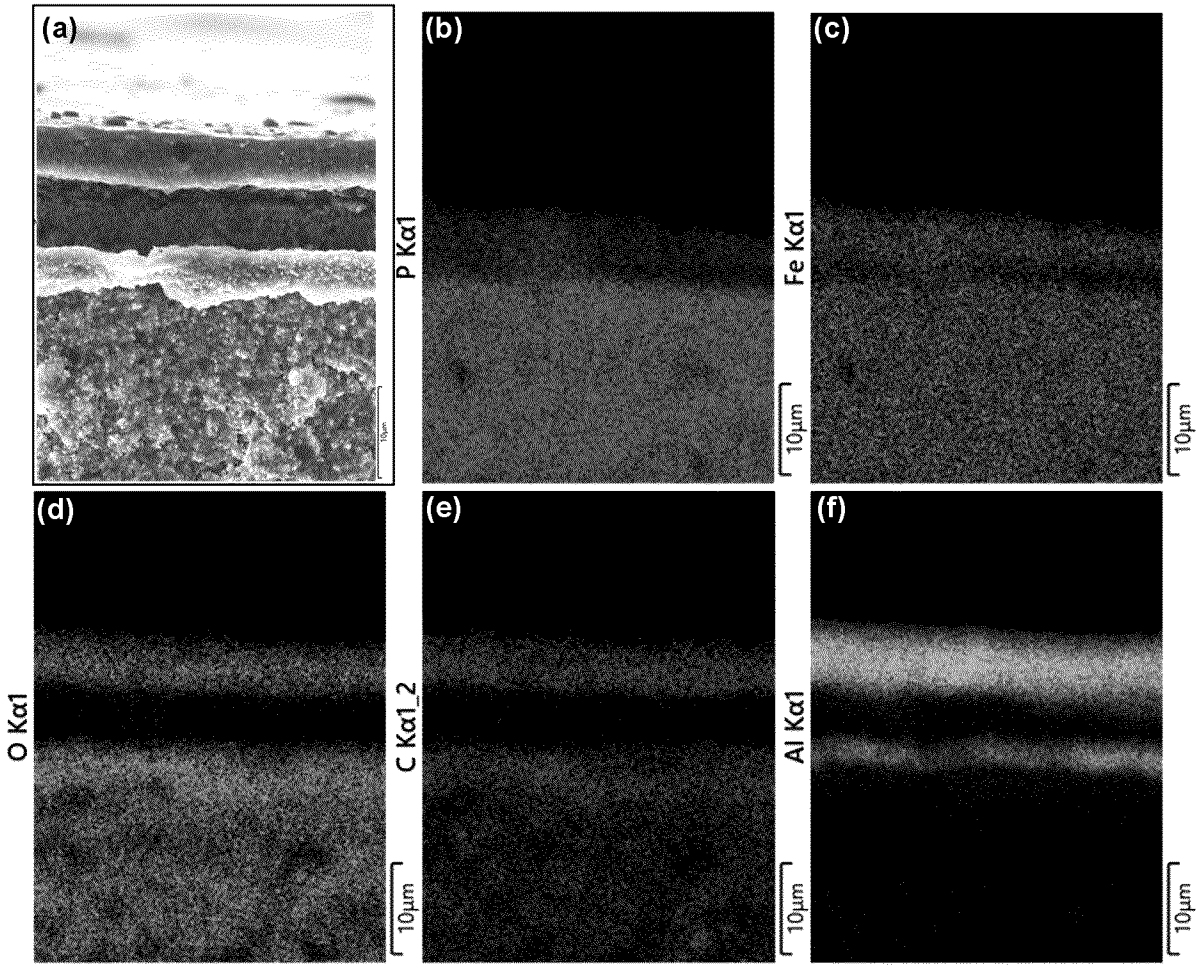


Figure 29

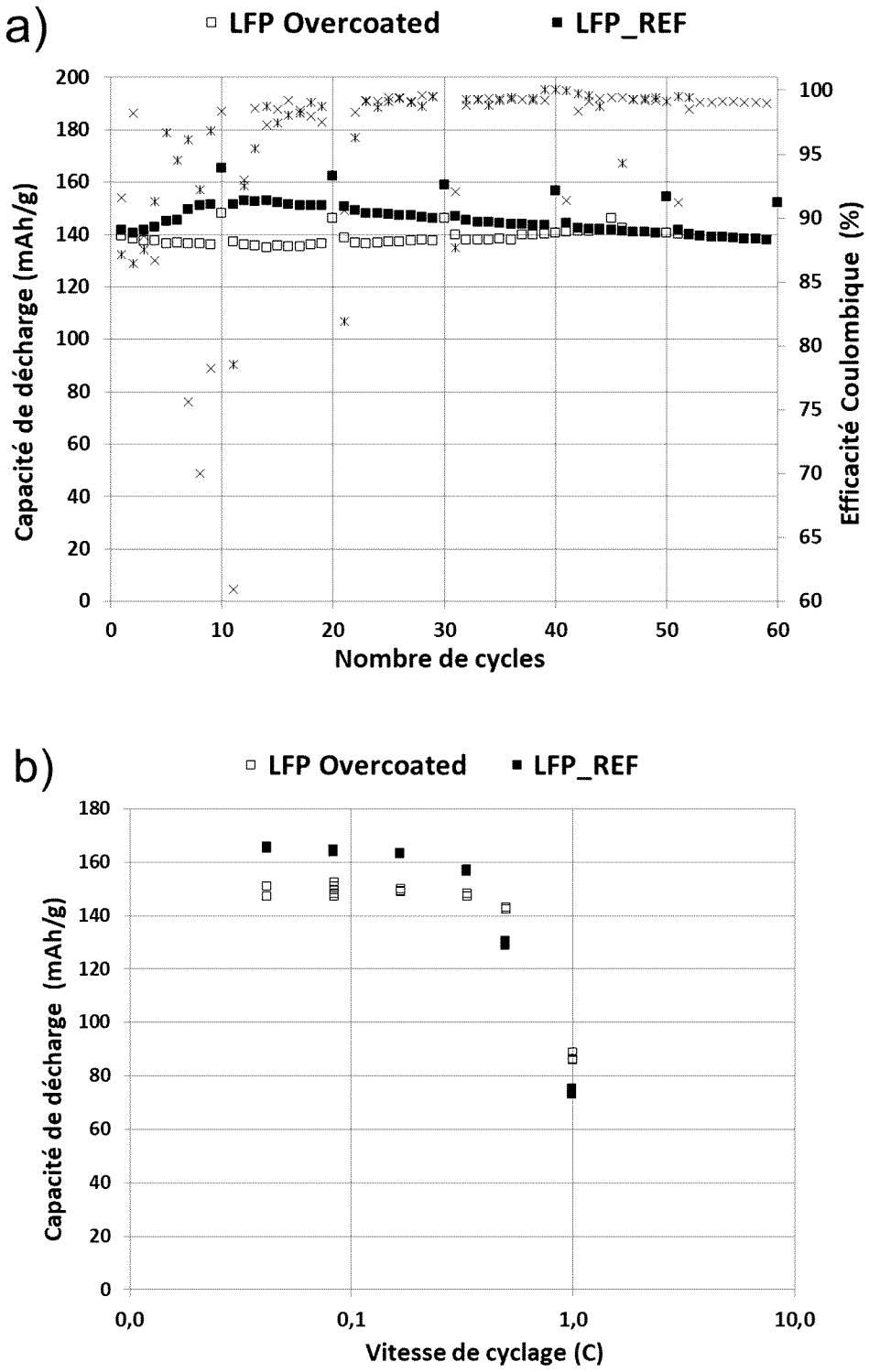

a)
LFP Overcoated
LFP_REF
Capacité de décharge (mAh/g)
Efficacité Coulombique (%)
Nombre de cycles
b)
LFP Overcoated
LFP_REF
Capacité de décharge (mAh/g)
Vitesse de cyclage (C)

Figure 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2021/050150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: **H01M 4/62** (2006.01), ***H01M 10/056*** (2010.01), ***H01M 4/13*** (2010.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIB: **H01M 4/62** (2006.01), ***H01M 10/056*** (2010.01), ***H01M 4/13*** (2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Mots clés : Électrode, surface modifiée, couche, film, métal composé organique, céramique, polymère
Base de données : Orbit (FamPat), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D1 : Volumetric variation confinement: surface protective structure for high cyclic stability of lithium metal electrodes, PENG et al., J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 2427-2432). *cited by the applicant* *document in full*	
A	D2: Surface and Interface Modification of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries With Organic Liquid Electrolyte, Front. Energy Res., 11 September 2020, WEIJIA et al., https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00170 *document in full*	
A	D3: Dendrite-Free Li Metal Anode for Rechargeable Li-S02 Batteries Employing Surface Modification with a NaAlC14-2S02 Electrolyte, JUHYE et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 34699-34705 * document in full*	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 avril 2021 (21-04-2021)	21 avril 2021 (21-04-2021)
Name and mailing address of the ISA/ Office de la propriété intellectuelle du Canada Facsimile No.	Authorized officer Patrick Mamputu Telephone No. Tel. : (819) 639-5527

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2021/050150

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB: **H01M 4/62** (2006.01) , ***H01M 10/056*** (2010.01) , ***H01M 4/13*** (2010.01)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB: **H01M 4/62** (2006.01) , ***H01M 10/056*** (2010.01) , ***H01M 4/13*** (2010.01)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

Mots clés : Électrode, surface modifiée, couche, film, métal composé organique, céramique, polymère
Base de données : Orbit (FamPat), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	D1 : Volumetric variation confinement: surface protective structure for high cyclic stability of lithium metal electrodes, PENG et al., J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 2427-2432). *cité par le demandeur* *document entier*	
A	D2: Surface and Interface Modification of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries With Organic Liquid Electrolyte, Front. Energy Res., 11 September 2020, WEIJIA et al., https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00170 *document entier*	
A	D3: Dendrite-Free Li Metal Anode for Rechargeable Li−SO2 Batteries Employing Surface Modification with a NaAlCl4−2SO2 Electrolyte, JUHYE et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 34699−34705 *document entier*	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

* Catégories spéciales de documents cités :

"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent

"D" document cité par le déposant dans la demande internationale

"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée	Date d'expédition du rapport de recherche
21 avril 2021 (21-04-2021)	21 avril 2021 (21-04-2021)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA
Office de la propriété intellectuelle du Canada
Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT
50, rue Victoria
Gatineau, Québec K1A 0C9
n° de télécopieur : 001-819-953-6742

Fonctionnaire autorisé : Patrick Mamputu

Tel. : (819) 639-5527